

Contribution à l'étude des Composés Sulfurés des Métaux des Terres Rares Cériques

THÈSE

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(PHARMACIE)

présentée par

Madeleine PATRIE

Pharmacien de la Faculté de Marseille

MEMBRES DU JURY

MM. M. PICON

Président

L. DOMANGE

J. FLAHAUT

} Professeurs

Personnel de la Faculté de Pharmacie de Paris

ADMINISTRATION

- MM. RENÉ FABRE, *Doyen*, C. *, ☼ I., Membre de l'Institut.
R. DELABY, *Assesseur*, O. *, ☼ I.
G. CUVIER, *Secrétaire Général*, ☼ I.
MM. L. JEANDEL, *Secrétaire*, ☼ I. A. QUILLIOT, *Rédacteur*.
Mme ESPINASSE, *Rédactrice* I. Mlle DENNY, *Rédactrice*.
Mme CELLIER, *Commis* A. Mlle MORIN, *Commis* A.
Mme CARON.

PROFESSEURS

- MM. FABRE, C. *, ☼ I. Toxicologie, Membre de l'Institut.
DELABY, O. *, ☼ I. Pharmacie chimique.
PICON, O. *, ☼ I. Chimie minérale.
MASCRE, O. *, ☼ I. Botanique.
JANOT, *, ☼ I. Pharmacie galénique.
CHARONNAT, *, ☼ I. Chimie organique.
VALETTE, *, ☼ I. Pharmacodynamie.
BEDEL, *, ☼ I. Législation, Déontologie et Histoire
de la Pharmacie.
PARIS, *, ☼ A. Histoire naturelle des médicaments
simples d'origine végétale.
GUILLOT *, ☼ I. Physique.
GAUTIER, *, ☼ I. Chimie analytique.
LAMBIN (M^{lle}), *, ☼ I. Microbiologie.
RAOUL, ☼ A. Zoologie appliquée.
COURTOIS, *, ☼ A. Chimie Biologique.
DOMANGE, *, ☼ I. Hydrologie et Hygiène.
CRÈTE, ☼ I.
MORETTE, *, ☼ A. } Professeurs à titre personnel.
TRUHAUT, *, ☼ I. }
CAVIER, ☼ I. }
MOREAU *, ☼ A. } Professeurs sans chaire.
GUY, ☼ A. }
GERMAN ☼ A. }

Doyen honoraire : M. RADAIS, C. *, ☼ I.

PROFESSEURS HONORAIRES

- MM. DÉLÉPINE, C. *, ☼ I. et LEBEAU, C. *, ☼ I., Membres de
l'Institut.
HÉRISSEY, C. *, ☼ I., LAUNOY, O. *, ☼ I.
FLEURY, P.O. *, ☼ I.

MAITRES DE CONFERENCES

- PIETTE, ☼ A. Sciences naturelles.
QUEVAUVILLER, ☼ A. .. Sciences naturelles.
DAMIENS Sciences physiques et chimiques.
DEYSSON, ☼ A. Sciences naturelles.
MALANGEAU P. Sciences appliquées.
FLAHAUT Sciences physiques et chimiques.
RENAULT J. Sciences physiques et chimiques

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

- MM. BORY Serologie.
BOURDON Chimie analytique (1^{re} A).
CORNEZ, ☼ I. Physique.
DESIGNES Microbiologie.
HARISPE, ☼ A. Chimie minérale et pharmaceutique
LECLERC Chimie biologique.
Mlle LONGUEVALLE Service des examens de chimie.
MANGEOT, ☼ A. Chimie (4^e année).
PELLERIN Chimie Analytique (2/3^e année).
RENAULT H., ☼ A. Chimie analytique (2/3^e année).
J. SAVEL Parasitologie.
Mlle ROLLEN Biologie végétale.

INSTITUT DE PHARMACOTECHNIE ET DE PHARMACODYNAMIE

- MM. GOUTAREL, ☼ A. Pharmacotechnie chimique.
Mlle MORIN Pharmacodynamie.
M. LUSINETTE Pharmacotechnie chimique.

BIBLIOTHÈQUE

- Conservateur* M. GARNIER, *, ☼ I.
Bibliothécaires { M^{lle} LAVAUD, ☼ I.
M^{me} KREHMER, ☼ A.
M^{me} DESGUPPES, ☼ A.





Digitized by the Internet Archive
in 2026

INTRODUCTION

Le laboratoire de Chimie minérale de la Faculté de Pharmacie de Paris, a consacré, dans le domaine des hautes températures, une partie de son activité à l'étude des sulfures de terres rares.

Monsieur le Professeur Picon apporta une technique nouvelle à l'élaboration de certains de ces composés et mit en valeur leurs très intéressantes qualités réfractaires. Notre étude, faite entièrement sous sa direction, est la continuation et la mise en oeuvre de ses projets, qui ont pu être réalisés, grâce aux progrès de la radiocristallographie et de la technique des hautes températures.

Nous avons essayé de présenter clairement dans ces chapitres les modes de formation et les propriétés des divers sulfures et oxysulfures de lanthane, praséodyme, néodyme et samarium. Notre travail sera exposé selon l'ordre suivant :

Chapitre	I	BIBLIOGRAPHIE
"	II	TECHNIQUE ET APPAREILS EMPLOYES
"	III	OXYDES O_3 Me_2 ET OXALATES
"	IV	SULFURES S_3 Me_2
"	V	POLYSULFURES S_2 Me
"	VI	OXYSULFURES O_2 S Me_2
"	VII	SOUS SULFURES S Me
"	VIII	SOUS SULFURES S_4 Me_3
"	IX	PROPRIETES REFRACTAIRES
"	X	SPECTRES DE RAYONS X

Monsieur le Professeur Lebeau, membre de l' Institut , nous a fait le grand honneur d'être notre parrain au Centre National de la Recherche Scientifique. Que ces pages soient pour lui un témoignage de notre reconnaissance. Nous l'assurons de notre fidèle et respectueux attachement.

Nous sommes heureuse de pouvoir, ici, adresser tous nos remerciements à Monsieur le Professeur Picon, pour nous avoir accueillie dans son laboratoire. Il a fait de nous, un chercheur selon ses principes et nous sommes fière de figurer parmi ses élèves. Nous devons à son attentive autorité l'élaboration de cette thèse et nous le prions de bien vouloir accepter l'expression de toute notre respectueuse reconnaissance.

Nous témoignons notre entière gratitude à Monsieur le Professeur Domange, qui nous a fait le grand honneur de faire partie du jury de notre thèse. Il s'est intéressé très souvent à notre travail et nous a prodigué ses conseils encourageants. Nous le remercions vivement pour la grande bienveillance qu'il nous a toujours témoignée.

Nous ne saurions remercier assez, Monsieur Flahaut, maître de conférences, qui a si souvent mis à notre disposition les ressources de son esprit scientifique, pour nous aider dans la réalisation de nos expériences. Il a consacré un temps précieux à nous prodiguer ses conseils éclairés et ses judicieuses critiques. Nous lui sommes reconnaissante d'avoir accepté d'être membre du jury.

Nous tenons particulièrement à exprimer nos remerciements à MM. Trombe et Loriers du Laboratoire des Terres rares de Bellevue, pour la grande libéralité, avec laquelle ils nous ont fourni les terres rares, matières premières de nos préparations.

Tout progrès en science n'étant qu'oeuvre collective, c'est un plaisir pour nous, de reconnaître ici, l'obligeance et la gentillesse de tous nos camarades.

Nous osons espérer que le Centre National de la Recherche Scientifique accueillera avec bienveillance notre travail, nous serons ainsi très honorée d'avoir pu justifier la confiance qu'il nous a accordée.

CHAPITRE I

BIBLIOGRAPHIE

Les terres rares forment un ensemble d'éléments qui présentent une remarquable analogie de propriétés, et, celle-ci se retrouve dans leurs composés. Il nous paraît donc nécessaire, en faisant l'historique des dérivés sulfurés des terres rares, de relater tout d'abord, les recherches faites à partir du cérium, élément le plus fréquemment étudié, et donc, le mieux connu. Cette bibliographie des sulfures de cérium est exposée dans la thèse de Melle Guittard (1), nous n'en donnerons ici qu'un aperçu plus concis. Nous citerons le sulfure de cérium $S_3 Ce_2$, connu depuis 1827, grâce à Mosander (2), un polysulfure $S_2 Ce$ (Biltz 3 et 4), deux sous-sulfures $S_4 Ce_3$ et $S Ce$ (Eastman et ses collaborateurs 5, 6, 7 Zachariasen 8, 9, 10) et l'oxysulfure $O_2 S Ce_2$ (Sterba 17).

$S_3 Ce_2$ - Luthmann et Stützel (11) ont préparé le sulfure de cérium $S_3 Ce_2$ en traitant par un courant d'hydrogène sulfuré le sulfate à une température supérieure à 700° . Cette méthode, ainsi que d'autres analogues, utilisant le carbonate (Didier 12), ou le chlorure (Klemm, Meisel et Vogel 13), conduisent à des produits contenant encore de l'oxygène. Picon (14), modifiant les conditions de préparation, a obtenu un sulfure pur : il traite l'oxyde $O_2 Ce$ par l'hydrogène sulfuré sec à 1550° , dans une nacelle de graphite. Les valeurs obtenues pour la composition du corps préparé, sont les suivantes, en comparaison avec la théorie :

	Trouvé			Théorie
Soufre %	25.43	25.55	25.60	25.49
Cérium %	74.91	74.78	74.63	74.51

D'après Picon (14), $S_3 Ce_2$ possède des propriétés réfractaires remarquables. Son point de fusion est supérieur à 2000°

et sa vaporisation ne commence que vers $2\ 100^{\circ}$ dans le vide. Eastman (6) a calculé sa chaleur de formation : $\Delta H = - 300,5$ kilocalories par molécule. Son spectre de rayons X, étudié par Zachariassen (8) est cubique, d'un type nouveau dérivé de la structure $P_4\ Th_3$. Il est identique à celui d'un autre composé du cérium : $S_4\ Ce_3$, qui sera décrit ultérieurement. Pour $S_3\ Ce_2$, $a = 8,634\ \text{\AA}$. Mais alors que tous les noeuds des réseaux du soufre et du cérium sont occupés par les ions respectifs dans $S_4\ Ce_3$, il est admis que pour $S_3\ Ce_2$, certaines places soient inoccupées dans le réseau de cérium. Par contre, tous les S conservent leurs positions normales. D'où, la présence de trous, répartis de telle façon, que l'on ait la composition $S_3\ Ce_2$. Il y aura $\frac{16}{3}$ de molécule par maille dans $S_3\ Ce_2$ et 4 molécules pour $S_4\ Ce_3$, ce qui correspond donc toujours à 16 S.

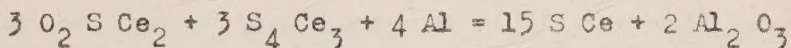
Une autre forme cristallographique de $S_3\ Ce_2$ a été indiquée par Eastman (6), avec les produits résultant de l'action de SH_2 sur $O_2\ Ce$ à une température voisine de $1\ 000^{\circ}$. Cette nouvelle structure est assez compliquée et n'a pas été élucidée. Elle pourrait être voisine de celle de $S_3\ Sb_2$.

$S_2\ Ce$ - Le sulfure $S_2\ Ce$ a été préparé par Biltz (3), en chauffant le sulfate vers 600° , dans une atmosphère d'hydrogène sulfuré. La détermination de la susceptibilité magnétique permet de considérer ce composé comme un polysulfure, dans lequel le cérium conserve sa valence normale III (Klemm, Eissel et Vogel (13)). La chaleur de formation évaluée par Biltz (3) est $\Delta H = - 48,5$ kilocalories. Ce corps se dissocie au-delà de 755° pour donner $S_3\ Ce_2$. Un schéma du spectrogramme de rayons X du produit obtenu a été fourni par Klemm et ses collaborateurs (13), puis, Flahaut et Guittard ont décrit sa structure cristalline.

Flahaut et Guittard (18) ont montré également que le sulfure $S_3\ Ce_2$ possède trois formes cristallines; ils les ont nommées α , β , γ , pour les différencier. Le produit de Biltz et Klemm préparé à partir de $S_2\ Ce$ est l' α . Le

composé obtenu avec SH_2 et $\text{O}_2 \text{Ce}$ à $1\ 000^\circ$ est β . Enfin γ , obtenu pur à $1\ 550^\circ$ par Picon (16) est la forme cubique décrite par Zachariasen (8).

S Ce et $\text{S}_4 \text{Ce}_3$ - Eastman et ses collaborateurs (6) ont préparé ces deux sous-sulfures, par combinaison de l'hydruure de cérium $\text{H}_3 \text{Ce}$ avec des quantités calculées de $\text{S}_3 \text{Ce}_2$ ou de SH_2 - L'opération s'effectue en deux temps : d'abord à 400° environ, afin de dissocier l'hydruure en métal pulvérulent, puis, vers $1\ 000^\circ$, dans un four à vide, pour réaliser l'homogénéité des combinaisons cherchées. Flahaut et Attal (16) ont obtenu S Ce , à partir d'un mélange d'oxysulfure $\text{O}_2 \text{S Ce}_2$ et de sulfure $\text{S}_4 \text{Ce}_3$, chauffé en présence d'aluminium. La réaction est la suivante :



Al fixe électivement l'oxygène de l'oxysulfure sans toucher au soufre. L'alumine formée est éliminée par volatilisation à $1\ 800^\circ$ dans le vide.

La chaleur de formation de S Ce est $\Delta H = -119,7$ kilocalories. La susceptibilité magnétique de ces deux sous-sulfures, rapportée à un atome de cérium est identique à celle de $\text{S}_3 \text{Ce}_2$ (Eastman (6)), ce qui indique la trivalence du métal. Il est donc nécessaire d'envisager la présence d'électrons libres, entraînant une conductibilité électrique notable : $\rho = 9 \times 10^{-5}$ ohm/cm (Eastman et ses collaborateurs (6)).

Zachariasen (8-10) a montré que la structure cristalline de ces composés était cubique, du type Cl Na pour S Ce : $a = 5,775 \text{ \AA}$, et du type $\text{P}_4 \text{TH}_3$ pour $\text{S}_4 \text{Ce}_3$: $a = 8,625 \text{ \AA} \pm 0,005$. Leurs points de fusion sont très élevés. Eastman et ses collaborateurs (7) ont souligné leur emploi comme matériaux réfractaires. Ils ont construit un diagramme thermique triangulaire, avec sommets correspondants à S Ce , $\text{S}_3 \text{Ce}_2$ et $\text{O}_2 \text{S Ce}_2$. On constate un abaissement de la température de fusion des divers sulfures, lorsqu'ils sont additionnés d'oxy-

$O_2 S Ce_2$ - Déjà entrevu par Mosander (2) en 1827, l'oxysulfure $O_2 S Ce_2$ a été préparé par Sterba (17), par action de l'hydrogène sulfuré humide sur l'oxyde $O_2 Ce$. Eastman et ses collaborateurs (5), utilisant le même principe, opèrent à la température de 1300° , dans un tube de terre réfractaire qui libère de la vapeur d'eau, par suite de son attaque par SH_2 . Le produit obtenu est brun.

Flahaut et Attal (16), en réduisant le sulfure $S_3 Ce_2$ par l'hydrogène humide à 500° , ont obtenu un oxysulfure vert.

Flahaut et Guittard (18), ont décrit un nouveau procédé à partir du sulfure $S_3 Ce_2$ et de l'oxyde $O_3 Ce_2$, préparé par décomposition dans le vide, de l'oxalate céreux. Le mélange, en proportions stoechiométriques, est chauffé très progressivement, à 1350° ; le corps formé est brun. La structure cristalline de $O_2 S Ce_2$ est hexagonale, d'un type nouveau, très voisin de $O_3 Ce_2$. Les paramètres déterminés par Zachariasen (9 et 10) sont :

$$a = 4.008 \text{ \AA} \pm 0,001$$

$$c = 6.833 \text{ \AA} \pm 0,003$$

La densité calculée est : 5,96.

L'oxysulfure $O_2 S Ce_2$ est insoluble dans l'eau, soluble dans les acides minéraux même dilués, mais cependant, moins rapidement que le sulfure $S_3 Ce_2$. Il s'oxyde lentement à l'air, à la température ordinaire, plus vite à chaud, vers 300° (Flahaut et Guittard (18)); sa couleur passe alors du brun au vert, et sa structure cristalline, identique à celle du produit de départ, présente une variation des paramètres voisine de 1 pour 100 : il se formerait une solution solide de substitution d'atomes de soufre par des atomes d'oxygène.

Les sulfures des autres terres rares furent moins étudiés et on ne peut guère citer, en dehors des sulfures du type $S_3 Me_2$, que les polysulfures

$S_2 La$, $S_2 Pr$ (Biltz (4)), l'oxysulfure de lanthane $O_2 S La_2$ (Zachariasen (9)), et l'oxysulfure de praséodyme $O_2 S Pr_2$ (Biltz (4)). Durant le cours de nos recherches, en août 1955, des travaux ont été publiés sur les sous sulfures de cérium, lanthane, praséodyme et néodyme (Jandelli (19)), mais aucune donnée précise n'a été fournie quant à la composition et aux propriétés chimiques de ces corps.

$S_3 Me_2$ - Des études d'ensemble sur les sulfures $S_3 Me_2$ ont été faites par divers auteurs: Klemm, Meisel et Vogel (4), Muthmann et Stützel (11), Picon et Cogné (15), et nous allons présenter une vue générale de la bibliographie de ces sulfures, qui possèdent des propriétés très voisines.

méthodes générales de préparation. On peut les diviser en deux groupes :

I - Action de l'hydrogène sulfuré sur les sels de terres rares. Muthmann et Stützel (11) ont préparé $S_3 Ce_2$, $S_3 La_2$, $S_3 Nd_2$ et $S_3 Pr_2$, à partir des sulfates et de l'hydrogène sulfuré, chauffés au rouge, durant plusieurs heures, à une température supérieure à 700° . On a observé entre 580° et 600° , la formation d'un polysulfure, avec le praséodyme et le lanthane (Biltz (4)). Nous donnerons ci-dessous les résultats des analyses, qui ont été publiés :

		calculé %	trouvé %
$S_3 Ce_2$	S	25.53	25.12
	Ce	74.47	74.52
$S_3 La_2$	S	25.78	25.63
	La	74.22	74.59
$S_3 Nd_2$	S	25.07	25.26
	Nd	74.97	74.82
$S_3 Pr_2$	S	25.47	25.39
	Pr	74.52	74.70

Erdmann et Wirth (20) ont obtenu $S_3 Cd_2$ et $S_3 Sm_2$ en opérant de la même façon, ainsi que Allen et Rokstroth (21), pour $S_3 Sm_2$ seulement.

Klemm, Meisel et Vogel (13) ont préconisé l'action de l'hydrogène sulfuré sec sur les chlorures à 1000° , suivant l'exemple de Latignou (22), qui, déjà en 1906, obtenait $S_3 Sm_2$ par le même procédé.

Didier (12) a isolé les sels de cérium et de lanthane, sous forme cristallisée, en chauffant à haute température, dans une nacelle de graphite, un mélange de $Cl_3 Ce$ et $Cl Na$, en présence d'un courant de SH_2 sec. La masse, traitée par l'eau, donne des cristaux rouges translucides. Tous les produits obtenus par ces différentes méthodes renferment souvent 1 à 2 pour 100 d'oxygène, car l'élimination totale de ce metalloïde est très difficile à réaliser. L'hydrogène sulfuré attaque au rouge, mais sans incandescence, le carbure de samarium, pour former le sulfure $S_3 Sm_2$ (Moissan (23)) ; mais, celui-ci est toujours souillé de carbone.

II - L'action de l'hydrogène sulfuré sur les oxydes de terres rare fut mise en valeur par Picon et Cogné (15). Cette méthode de préparation, élaborée pour le sulfure de cérium (Picon (14)), fut utilisée pour l'obtention des sulfures d'yttrium, de lanthane, de néodyme et de samarium. Elle nécessite des températures élevées (1550° et même 1600° , dans le cas de l'yttrium) et un appareillage spécial : four à résistance de graphite étanche aux gaz. Les produits ainsi préparés sont très purs et ne renferment plus d'oxygène.

Propriétés. Tous ces sulfures sont des solides colorés. Le tableau I résume leur aspect, d'après Picon et Cogné (15) d'une part, Allen, Meisel et Vogel (13), d'autre part :

TABLEAU I

$S_3 Me_2$	Picon et Cogné		Klema, Meisel et Vogel
	Aspect	Aspect microscopique	couleur
Y	Poudre jaune citrin terne	vitreux - parties transparentes incolores à reflets verdâtres.	jaune
La	Masse fondue noire brillante	vitreux - parties transparentes, blanc jaunâtre très pâle.	jaune clair
Ce	Masse fondue rouge cinabre.	vitreux - parties transparentes rubis.	violet noir
Nd	Poudre jaune verdâtre	vitreux - parties transparentes à reflets jaunes.	brun foncé
Sm	Masse fondue noire brillante	vitreux- parties transparentes, jaune rosé teinte du bois de rose	brun foncé

En dehors des données que nous avons fournies pour le cérium, la structure cristallographique de ces composés a été envisagée par Klema, Meisel et Vogel (13). Ils ont groupé les diagrammes de poudre, obtenus aux rayons X en deux séries :

α : qui comprend les sulfures de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd et Dy.

β : pour Y, Er, Yb, Sc et une deuxième forme de Dy.

La série α réunit les corps dont les spectres de rayons X sont très voisins et qui montrent des variations régulières du volume moléculaire, celui-ci décroissant du lanthane au dysprosium. Les auteurs, en outre, signalent pour le sulfure de praséodyme une deuxième forme cristalline.

Dans la série β , les sulfures présentent des différences de spectres assez notables.

Au début de nos travaux, la structure d'aucun de ces composés n'avait été décrite, sauf, en ce qui concerne le sulfure de lanthane $S_3 La_2$, cubique, du type $S_3 Ce_2$, de paramètre $a = 8.706 \text{ K X} + 0,001$ (Zachariasen (8)) ou en Å : 8,724.

Nous avons rassemblé dans le tableau II, les densités de ces corps, données par Rithmann et Stützel (11), Klemm, Meisel et Vogel (13), et, Picon et Cogné (15) :

TABEAU II

$S_3 M_2$	Rithmann et Stützel	Klemm, Meisel et Vogel	Picon et Cogné
Y		3,82	3,910
La	5,020	4,85 - 4,87	4,997
Ce	4,9108	5,08 - 5,10	5,184
Pr	5,042	5,23 - 5,25	
Nd	5,179	5,34	5,387
Sm		5,82	5,729

Propriétés thermiques. Ficon et Cogné (15) ont étudié l'action de la chaleur sur ces divers composés. Ils ont montré leur stabilité remarquable à haute température et leur importance comme matériaux réfractaires. Nous reproduisons ici (Tableau III) le résumé des déterminations de ces auteurs :

TABLEAU III

Sulfure	Chauffe dans le vide (1/1000 ^e mm)			Chauffe dans H	Chauffe dans N
	Fusion	Distillation	Perte de poids	Perte de poids en 30 minutes à 2700°	Perte de poids en 30 minutes à 2800°
Yttrium	entre 1900 et 1950°	à 1900°	3% en une heure à 1900° (ne se désulfure pas à 2000°).	35% (le résidu ne contient plus que 3% de soufre mais est très fortement carburé).	55% (le résidu ne contient plus que 2% de soufre mais est très fortement carburé).
Lanthane	entre 2100 et 2150°	à 1900°	3% en une heure à 1900° (se désulfure très lentement à 2100°).	30% (le résidu contient encore 16% de soufre et est très peu carburé).	50% (le résidu ne contient plus que 3% de soufre et se carbure faiblement).
Cérium	entre 2000 et 2200°	à 2100°	2% en une heure à 2100° (ne se désulfure pas à 2200°).	28% (le résidu ne contient plus que 12 % de soufre mais n'est pas sensiblement carburé).	42% (le résidu ne contient plus que 3% de soufre et se carbure faiblement).
Néodyme	à 2200°	à 2100°	1% en une heure à 2100° (ne se désulfure pas à 2200°).	30% (le résidu contient encore 12% de soufre et n'est qu'à peine carburé).	45% (le résidu ne contient plus que 2% de soufre il est carburé).
Samarium	à 1900°	à 1800°	4% en une heure à 1800° (se désulfure lentement à 2000°).	82% (le résidu ne contient plus que 3% de soufre et est notablement carburé).	99%

Propriétés magnétiques. Klein, Meisel et Vogel (13) ont évalué les susceptibilités magnétiques des principaux sulfures de terres rares. Les valeurs sont données en susceptibilités moléculaires rapportées à un atome de métal, χ_a , puis exprimées en magnétons Weiss : μ_w

	$\chi_a \times 10^{-6}$ C.G.S.	μ_w
$S_3 La_2$	- 19	0
$S_3 Ce_2$	+ 2 520	12,0
$S_3 Pr_2$	$\left\{ \begin{array}{l} + 5\ 450 \\ + 5\ 370 \\ + 5\ 330 \\ + 5\ 430 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 17,7 \\ 17,6 \\ 17,5 \\ 17,7 \end{array} \right.$
$S_3 Nd_2$	$\left\{ \begin{array}{l} + 5\ 570 \\ + 5\ 520 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 17,9 \\ 17,9 \end{array} \right.$
$S_3 Sm_2$	+ 1 690	9,9

les données numériques correspondent aux susceptibilités normales des ions trivalents des terres rares.

La valeur calculée du produit de solubilité de $S_3 La_2$ est : $2,10^{-13}$ Ks (Coates, Gordon et Faux (24)).

S_2 Le - L'action de l'hydrogène sulfuré sec sur les sulfates de cérium, lanthane et praséodyme entre 500° et 600° conduit à la formation de polysulfures. A une température plus élevée, une dissociation se produit et il se forme $S_3 Le_2$ (Biltz (4)).

La chaleur de formation est calculée d'après la relation :



Le tableau suivant fournit les valeurs numériques publiées par les auteurs :

	$\text{S}_2 \text{ La (4)}$	$\text{S}_2 \text{ Ce (3)}$	$\text{S}_2 \text{ Pr (4)}$
Chaleur de formation	- 43,4 Kcal.	- 48,5 Kcal.	
Température de dissociation	environ 650°	> 755°	environ 600°

Les essais de préparation par l'action de SH_2 sur les sulfures $\text{S}_3 \text{ Me}_2$, à la température de 500-600°, n'ont conduit qu'à des mélanges, même après des actions prolongées pendant plusieurs jours (13).

Ces polysulfures sont inaltérables à l'air et dans l'eau chaude, lentement solubles à froid, dans les acides faibles dilués, plus rapidement à chaud. Avec l'acide acétique dilué, on observe un dépôt de soufre accompagné d'un dégagement d'hydrogène sulfuré. Avec l'acide chlorhydrique concentré, il se fait un polysulfure d'hydrogène jaune huileux.

Les polysulfures de lanthane et de cérium ont été étudiés, du point de vue magnétique, par Klemm, Meisel et Vogel (13). La susceptibilité rapportée à l'atome de métal a une valeur identique à celle de l'ion trivalent M^{+++} . On a donc affaire à de véritables polysulfures.

S. Eu - L'euporium, le samarium et l'Ytterbium sont les seuls métaux de terres rares, qui possèdent des sels divalents connus. Beck et Nowacki (25) ont préparé le sulfure S Eu , en chauffant à 600°, pendant plusieurs heures le chlorure d'euporium II, dans un courant de vapeurs de soufre, entraînées par l'hydrogène.

Le produit obtenu est brun violet. Sa structure cristalline est cubique, du type Cl Na, avec pour paramètres :

$$a = 5,957 \text{ Å} \quad \text{pour Nowacki (25)}$$

$$a = 5,956 \text{ Å} \quad \text{pour Klemm et Senff (26)}$$

Les susceptibilités magnétiques par atome de métal, évaluées par Kleem et Senff (26), pour diverses températures confirment la bivalence du métal. A 20 °C, on a $\chi_a = 23\ 800 \times 10^{-6}$ par atome d'euporium, ce qui correspond à un moment effectif de 7,49. La valeur calculée pour Eu^{++} est 7,94 (Hund (29) et Van Vleck (35)). Les sous-sulfures de lanthane, cérium, praséodyme et néodyme ont été préparés par Jandelli (19), en août 1955, par combinaison directe des éléments. Le chauffage se fait dans un tube de silice pendant 2 à 3 jours, d'abord à 400-500°, puis à 1 000°. La réaction est très irrégulière et donne des produits hétérogènes.

L'auteur a publié les paramètres cristallins, soit :

pour	S La	5,842	} K X, ce qui correspond à	5,854	} Å
"	S Ce	5,765		5,777	
"	S Pr	5,727		5,739	
"	S Nd	5,681		5,692	

$\text{O}_2 \text{S}_{\text{La}}\text{e}_2$ - L'oxysulfure de lanthane a été étudié par Zachariasen (9), du point de vue cristallographique seulement. La structure de ce composé est hexagonale du même type que $\text{O}_2 \text{S Ce}_2$; les paramètres sont :

$$\begin{aligned} a &= 4,04 \pm 0,02 \text{ Å} \\ c &= 6,90 \pm 0,04 \text{ Å} \end{aligned}$$

Aucun détail sur son origine ou son aspect n'a été publié.

Biltz (4) signale la formation de l'oxysulfure de praséodyme, sous forme d'une poudre jaune clair, dans l'action de l'hydrogène sulfuré sur le sulfate vers 550-570° pendant 12 heures, ou, à 580° pendant 16 heures. Il publie les résultats de l'analyse :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{S} \quad \% \quad 9,3 \\ \text{Pr} \quad \% \quad 80,8 \end{array} \right\} \begin{array}{l} 9,3 \\ 81,4 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{S} \\ \text{Pr} \end{array}} \right\} \text{théorie}$$

L'oxysulfure d'Erbium a été préparé par Kleem, Meisel et Vogel (13), en utilisant une méthode semblable; c'est une poudre rose.

CHAPITRE II

TECHNIQUES ET APPAREILS EMPLOYÉS

Au cours de l'étude que nous avons faite sur les sulfures de terres rares, nous avons utilisé différentes méthodes d'investigation : hautes températures, radiocristallographie, analyse chimique et magnétochimie.

Nous allons exposer leurs principales caractéristiques et donner une description succincte de l'appareillage correspondant à chacune d'elles.

HAUTES TEMPERATURES -

Pour préparer les sulfures S_3 , As_2 , nous avons fait appel à la technique de Picon (14), qui consiste à traiter l'oxyde par l'hydrogène sulfuré à haute température. Par ailleurs, pour étudier le comportement dans le vide de ces sulfures, nous avons utilisé un four permettant d'atteindre 2 100 °C.

L'appareil, autorisant le passage de l'hydrogène sulfuré à haute température est un four à induction, déjà décrit par Attal (27). Le four, refroidi extérieurement par une circulation d'eau, comprend, de l'extérieur vers l'intérieur : l'hélice de cuivre dans laquelle passe le courant électrique, un tube de silice étanche aux gaz, constituant les parois du four, un écran calorifuge mince en graphite, et un cylindre, également de graphite, qui représente l'élément chauffant. Le tube de silice est fermé par une fenêtre rodée. L'hydrogène sulfuré arrive par un ajutage situé au fond du four, il est amené au voisinage du produit par un tube de graphite. Un deuxième ajutage, situé à l'avant du four, permet la sortie du gaz. L'hydrogène sulfuré est fourni par un appareil de Kipp, avec acide chlorhydrique et sulfure de fer artificiel; le gaz est desséché par passage sur du chlorure de calcium fondu, puis, sur du sulfure d'aluminium chauffé vers 500 °C.

Pour réaliser des températures comprises entre 1 000 et 2 200°, dans un excellent vide, nous avons utilisé le four employé par Picon puis décrit par Flahaut (28). Ici, le chauff-

fage est obtenu par effet Joule, dans un tube de graphite. On doit signaler l'absence des calorifuges, qui présentent l'inconvénient de dégager des gaz, lors de leur chauffage. Le vide est réalisé et maintenu dans l'appareil à l'aide d'une pompe à palettes à double effet, suivie d'une pompe à vapeur de mercure. Cet ensemble permet d'atteindre des pressions de $1/2$ 500^e de millimètre de mercure, à des températures de l'ordre de 2 000 °C. Le tube de chauffe en graphite de faible résistance, nécessite une faible différence de potentiel et une intensité élevée. Le courant désiré est fourni par un régulateur à induction sur le secondaire duquel est monté un transformateur sous voltage de rapport $\frac{1}{10}$. Ce dispositif possède une grande souplesse de réglage et permet l'obtention de la température voulue.

Pour tous les chauffages effectués à une température inférieure à 1 000 °C, dans le vide, l'air ou l'hydrogène sulfuré, nous avons utilisé des fours à résistance de Nichrome. Dans ces conditions, la température, mesurée à l'aide d'un couple thermo-électrique chromel-alumel, est maintenue constante par un régulateur Rip (Chauvin-Arnoux). Les produits chauffés dans les fours, que nous venons de décrire sont placés dans des creusets ou des nacelles, soit de graphite, soit d'alumine, soit de carbure de titane, de tantale ou de zirconium. Les nacelles de graphite sont faites au tour, à partir d'un rondin. L'alumine destinée à la fabrication des creusets requiert certaines conditions : elle doit, tout d'abord, subir une première cuisson à 1 400 °C ; elle est ensuite finement pulvérisée et passée au tamis 200. On tasse alors l'alumine ainsi préparée et humidifiée légèrement, dans un moule de graphite, à l'aide d'un cylindre de verre creux de 2 mm d'épaisseur environ, coulissant le long d'un tube de verre plein. La cuisson se fait ensuite, pendant une demi-heure à 1 500 °C. L'alumine, préalablement traitée à 1 400°, ne se rétracte que légèrement, elle devient dure, mais peut encore être travaillée à la lime ou à la scie. Une fois refroidie, elle se détache facilement de son moule. On obtient ainsi un creuset, que l'on peut modifier au gré des besoins en une nacelle ou une cheminée de distillation ; il suffit pour cela de le limer légèrement suivant sa longueur, ou de le scier en son milieu.

Pour obtenir des creusets en carbure de titane, tantale ou zirconium, on humecte la poudre avec de la tétraline, et, on la comprime dans de petits moules de graphite de 6 mm de diamètre. Le frittage se fait à 1 700° pour le carbure de

titane, à $1\ 850^{\circ}$ pour les carbures de tantale et zirconium, pendant une heure dans le vide.

L'utilisation des hautes températures permet encore d'effectuer les essais de carburation, en chauffant pendant 30 minutes, dans un creuset de graphite, le produit recouvert de minces lamelles de graphite. La carburation se manifeste par une altération du corps étudié, lorsqu'on l'abandonne ultérieurement à l'air; en effet, les carbures s'hydrolysent généralement à l'humidité atmosphérique, en donnant une masse pulvérulente d'oxyde hydraté.

Le procédé qui permet de déterminer le point de fusion est le suivant : le produit est comprimé à 120 kg/cm^2 , en une mince plaquette fixée verticalement, dans l'encoche d'un petit support de graphite; on chauffe sous une pression voisine de $1/2\ 500^{\text{e}}$ de millimètre Hg, afin de dégazer complètement, à une température à laquelle le produit reste nettement stable (généralement $1\ 600^{\circ}\text{C}$). On élève ensuite la température en une vingtaine de secondes, jusqu'à la fusion du produit.

Nous avons effectué également des déterminations, en utilisant les carbures de titane, tantale et zirconium, à la place du graphite. On évite ainsi la carburation et on obtient réellement une température de fusion, lorsque le corps ne se dissocie pas. Ainsi, pour un produit réfractaire, la fusion doit correspondre à un changement de phase sans aucune modification de la nature du produit essayé.

RADIO-CRISTALLOGRAPHIE -

En ce qui concerne cette partie de notre travail, nous avons fait des diagrammes de poudres cristallines, à l'aide des rayons X, sans déterminations de structure. Nous avons constaté que les sulfures S_3Ce_2 , O_2SMe_2 , S_4Me_3 et SMe ont les types cristallins des dérivés correspondants du cérium, dont les structures ont été établies par Zachariasen (8). Il en est de même pour les polysulfures S_2Me , qui sont du type S_2Ce décrit dans la thèse de Melle Guittard. Notre étude s'est donc bornée à calculer les paramètres caractéristiques d'après la lecture des spectres.

La source de rayons X est un tube démontable Beau-

douin. On utilise un faisceau monochromatique, de longueur d'onde $\lambda = 1,537 \text{ \AA}$, constitué par le rayonnement $K\alpha$ de l'anticathode de cuivre; en effet, la raie $K\beta$, étant éliminée par un mince écran de nickel interposé sur le trajet des rayons, seul le doublet $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ intervient comme sensiblement monochromatique.

La lecture des spectrogrammes est faite à l'aide d'une règle graduée en $\frac{1}{5}$ millimètre; on mesure ainsi la distance 2ℓ , séparant les milieux de deux raies symétriques, d'où l'on déduit l'angle de Bragg θ (en radians), par la relation: $\ell = 4 R \theta$; R étant le rayon de la chambre, de périmètre connu: $2\pi R = 240 \text{ mm}$. On a donc: θ (en degrés) = $0,375 \ell$. On peut calculer ainsi, la distance interréticulaire d des plans correspondants à une raie, d'après la formule de Bragg:

$$\lambda = 2 d \sin \theta$$

En réalité, les valeurs des distances interréticulaires, nous sont données par des tables établies à partir des distances 2ℓ mesurées. D'autre part, les indices de Miller h, k, ℓ , de la raie considérée, nous sont fournis par comparaison avec un cliché du dérivé de cérium correspondant. On calcule alors le ou les paramètres, à l'aide des relations suivantes:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \ell^2}}$$

pour un composé cubique, où a est le côté du cube élémentaire.

$$d = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) \ell^2 + \frac{a^2}{c^2}}}$$

pour un composé hexagonal, où a est le côté de l'hexagone de base et c , la hauteur du prisme.

Nous n'avons pas rencontré de corps appartenant à d'au-

tres systèmes cristallins.

La connaissance des valeurs des paramètres permet de calculer la densité théorique :

$$D = \frac{M}{N} \times \frac{n}{V}$$

V est le volume de la maille élémentaire, exprimé en $(\text{\AA})^3$, ou 10^{-24} cm^3 .

M est la masse d'une molécule grame.

N est le nombre d'Avogadro : $6,023 \times 10^{23}$.

n est le nombre de molécules par maille.

Pour un corps cubique, de paramètre a , la valeur V sera:

$$V = a^3$$

Pour un corps hexagonal, de hauteur c , on aura :

$$V = \frac{a^2 c \sqrt{3}}{2}$$

Le nombre de molécules qui se trouvent dans ce volume élémentaire est variable avec le type cristallin; ainsi, par exemple, dans le système cubique type Cl Na, on a 4 molécules.

Remarque - Jusqu'à ces dernières années, les cristallographes ont confondu les unités absolues rattachées

au système C.G.S.: $\text{\AA} = 10^{-8} \text{ cm}$, et les unités arbitraires, introduites dès le début de l'utilisation des rayons X, et que l'on appelle maintenant K X. On a montré récemment, que pour passer de la valeur en K X, ou faux angström, à celle en $\text{\AA}$ vrai, on doit multiplier par 1,00202. Pour éviter les confusions, tous les paramètres seront évalués en "A vrais".

ANALYSE CHIMIQUE -

La méthode d'analyse employée pour les oxysulfures et sulfures de terres rares peut se résumer ainsi :

- oxydation par le brome, précipitation du métal à l'état d'oxalate, et dosage du soufre, sous forme de sulfate.

La prise d'essai, de l'ordre de 120 à 150 mg, additionnée de 15 cm³ d'eau distillée subit tout d'abord, une oxydation par le brome, en milieu très faiblement chlorhydrique (une à deux gouttes d'acide pur). Le sulfure passe à l'état de sulfate soluble. On chasse l'excès de brome à chaud et on précipite à ébullition l'oxalate de terre rare, par une solution d'acide oxalique $\frac{N}{5}$, ajoutée goutte à goutte. On laisse reposer le précipité cristallin que l'on filtre après 12 heures environ; il est lavé, séché et calciné durant 2 heures dans un four à moufle. On laisse refroidir l'oxyde formé dans un dessiccateur à vide, contenant de l'anhydride phosphorique. Dans la liqueur de filtration, on dose le soufre, qui se trouve à l'état de SO₄-- , à l'aide d'une solution de chlorure de baryum à 10 pour 100. On déduit facilement la teneur en soufre du poids de sulfate de baryum.

Dans le cas du praséodyme, il est difficile de définir exactement la formule de l'oxyde calciné, ce métal possédant des oxydes instables. On le dose alors, sous forme de sulfate; il suffit d'ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique, après calcination de l'oxalate. On chauffe ensuite, doucement, pour chasser l'excès d'acide, jusqu'à cessation de fumées blanches. Le sulfate de praséodyme est vert et suffisamment stable pour donner des résultats exacts et constants.

DENSIMÉTRIE -

La détermination de la densité se fait en rapportant le poids d'un certain volume du corps à étudier, à celui de même volume, d'un liquide pris comme référence. On utilise le pycnomètre de Damiens, qui comprend un petit réservoir arrondi en verre mince, destiné à contenir le produit, et, surmonté d'un tube gradué en 1/100 cm³, fermé par un bouchon rodé. Il est évidemment nécessaire, pour connaître le volume du liquide (Cl₄ C), déplacé par le solide, de ramener au même

me volume final les mesures (visées et pesées) faites avec le liquide seul, puis avec le liquide contenant le solide; ce volume est fixé par un repère sur la colonne graduée du pycnomètre, qui correspond aux mesures de visées et de pesées pour Cl_4C seul. On détermine tout d'abord, le poids du corps dans le pycnomètre préalablement taré. On dégaze sous vide, en présence de tétrachlorure de carbone, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de bulles. On ajoute une quantité convenable de liquide, et on laisse séjourner le pycnomètre, pendant une heure dans la glace fondante; on détermine alors la hauteur du liquide à l'aide d'un cathétomètre à $\frac{1}{20}$ mm. On repère le niveau du ménisque, par rapport aux graduations situées de part et d'autre. On fait généralement trois lectures. Par une dernière pesée, on connaît le poids : corps + tétrachlorure. Il est préférable d'amener le niveau du liquide au voisinage de la hauteur du repère.

Les mesures se résument ainsi :

- poids du corps	P
- poids de Cl_4C , au niveau de référence h'	P'
- poids " Cl_4C + corps" au niveau h	P''
- poids " Cl_4C + corps" ramené au niveau h'	$P''' = P'' + c,$

c étant la correction en grammes, correspondant à

$$- \frac{h - h'}{100} d,$$

et, dans laquelle h et h' sont les niveaux exprimés par les chiffres de la graduation du pycnomètre en $\frac{1}{100} \text{ cm}^3$, et d , la densité de Cl_4C ; c possède un signe négatif ou positif, suivant que h est situé au-dessus ou au-dessous de h' , c'est-à-dire plus fort ou plus petit que h' .

On déduit le poids de tétrachlorure déplacé par le solide :

$$P + P' - P''$$

et le volume équivalent :

$$V = \frac{P + P' - P''}{d}$$

Cette relation permet de calculer la densité D :

$$D = \frac{P}{V} = \frac{P \times d}{P + P' - P''}$$

L'approximation obtenue dans les mesures peut être évaluée en appliquant les règles générales du calcul des erreurs. Par dérivation, on a l'erreur absolue sur la densité

$$D = \frac{Pd}{V}$$

$$\delta D = \frac{V [P \delta d + \delta P d] + \delta V d}{V^2}$$

Si l'on remplace dans l'expression ci-dessus , certaines valeurs par celles tirées de la relation

$$D = \frac{Pd}{V},$$

on a :

$$\delta D = D \frac{\delta d}{d} + D \frac{\delta P}{P} + D \frac{\delta V}{V}$$

En divisant par D, on obtient l'erreur relative sur la densité :

$$\boxed{\frac{\delta D}{D} = \frac{\delta d}{d} + \frac{\delta P}{P} + \frac{\delta V}{V}}$$

La densité d du tétrachlorure étant faite par rapport à l'eau :

$$d = \frac{P(\text{Cl}_4\text{C})}{V(\text{Cl}_4\text{C})} \times \frac{V(\text{eau})}{P(\text{eau})} \quad \text{ou} \quad \frac{V(\text{eau})}{V(\text{Cl}_4\text{C})} \times \frac{P(\text{Cl}_4\text{C})}{P(\text{eau})}$$

L'erreur absolue sur cette densité peut s'écrire :

$$\delta d = \frac{V(\text{eau})}{V(\text{Cl}_4\text{C})} \delta \frac{P(\text{Cl}_4\text{C})}{P(\text{eau})} + \frac{P(\text{Cl}_4\text{C})}{P(\text{eau})} \delta \frac{V(\text{eau})}{V(\text{Cl}_4\text{C})}$$

En admettant que les erreurs relatives sur les pesées sont négligeables devant celles sur les volumes ,

$\delta \frac{P(\text{Cl}_4\text{C})}{P(\text{eau})}$ est nul. En effectuant les calculs, l'erreur relative sur la densité d devient :

$$\frac{\delta d}{d} = \left[\frac{\delta V(\text{eau})}{V(\text{eau})} + \frac{\delta V(\text{Cl}_4\text{C})}{V(\text{Cl}_4\text{C})} \right] \frac{P(\text{Cl}_4\text{C})}{P(\text{eau})}$$

$V(\text{eau}) = V(\text{Cl}_4\text{C})$, est l'erreur absolue sur la lecture du volume. Elle est de $2 \times \frac{1}{27} \times \frac{1}{100} \text{ cm}^3$, puisque chaque division du pycomètre ($\frac{1}{100} \text{ cm}^3$) est recouverte par 27 divisions du cathétomètre.

Le volume du pycomètre est égal à $2,8 \text{ cm}^3 = V(\text{eau}) = V(\text{Cl}_4\text{C})$.

Pour ce volume, on a : $P(\text{Cl}_4\text{C}) = 4,5$

$P(\text{eau}) = 2,8$

$$\text{d'où : } \frac{\delta d}{d} = \left[\frac{2}{2,700 \times 2,8} + \frac{2}{2,700 \times 2,8} \right] \frac{4,5}{2,8}$$

$$\frac{\delta d}{d} = 8,6 \times 10^{-4} \neq 10^{-3}$$

L'erreur relative sur le poids du corps $\frac{\delta P}{P}$ est $\frac{0,0001}{P}$, donc négligeable.

Il reste donc à évaluer $\frac{\delta V}{V}$, où V est le volume du corps étudié :

$$\delta V = \frac{2}{2.700} \quad \text{et} \quad V = \frac{P}{d}$$

En définitive, l'erreur relative sur la densité sera

$$\frac{\delta D}{D} = 10^{-3} + \frac{D}{P} \times \frac{2}{2700}$$

Soit :

$$\boxed{\frac{\delta D}{D} \approx 10^{-3} \left[1 + \frac{D}{P} \right]}$$

MAGNETOCHIMIE

Avant de faire l'exposé de nos mesures, et, étant donné l'importance de leur interprétation, nous croyons utile de rappeler les notions fondamentales de magnétochimie.

L'aimantation subie par un corps est proportionnelle au champ magnétique H , dans lequel il est placé.

$$I = \chi_v H$$

où χ_v est la susceptibilité par unité de volume. Ce coefficient est caractéristique de la substance.

On utilise de préférence la susceptibilité par unité de poids, ou spécifique :

$$\chi_s = \frac{\chi_v}{d}$$

et surtout la susceptibilité moléculaire $\chi_m = \frac{\chi_v}{d} M$

Pour les substances diamagnétiques, cette valeur est toujours négative, l'aimantation se faisant en sens contraire aux lignes de force du champ. Pour les corps paramagnétiques, les chiffres obtenus deviennent positifs et généralement supérieurs à 1000×10^{-3} C.G.S. Avec les substances diamagnétiques, les valeurs sont petites et voi-

sines de $- 10 \times 10^{-6}$ C.G.S..

Lois de Curie : Pour les corps paramagnétiques la susceptibilité magnétique est inversement proportionnelle à la température absolue :

$$\chi_m = \frac{CM}{T}$$

où M est la masse moléculaire du corps et C, une constante, dite "Constante de Curie", caractéristique du corps considéré. Pour les diamagnétiques, la susceptibilité est indépendante de la température.

Origine électronique du magnétisme induit. Le magnétisme induit a son origine dans le mouvement des électrons atomiques. La rotation de ceux-ci autour du noyau crée, en effet, un "moment magnétique orbital". D'autre part, le spin de l'électron crée "un moment magnétique de spin". La somme géométrique de ces valeurs est le moment magnétique total. Il est nul pour les substances diamagnétiques et, différent de zéro pour les paramagnétiques.

Dans la théorie quantique classique, l'orientation des orbites des électrons atomiques, par rapport à un axe arbitraire de l'atome, est défini par le nombre quantique m, dit "nombre quantique magnétique". La composante du moment magnétique sur cet axe a pour valeur :

$$\mu_\lambda = \mu_\beta \times m$$

μ_β est une constante, appelée magnéton de Bohr et valant $0,9135 \text{ erg gauss}^{-1}$.

De même, pour le moment magnétique de spin, dont la composante sur l'axe privilégié vaut :

$$\mu_s = 2 \mu_\beta \times s$$

où, s est le nombre quantique de spin ($+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$). Le moment magnétique de l'atome isolé est la somme géométrique

des moments de tous ses électrons. C'est le long de l'axe privilégié, qui est le seul pour lequel on connaisse les composantes des moments magnétiques, que l'on peut faire ce calcul. Cela revient à effectuer la somme des nombres quantiques m , d'une part et s , d'autre part.

Le moment magnétique de spin ne peut provenir que d'électrons célibataires, c'est-à-dire, appartenant à des couches électroniques incomplètes. En outre, les sous-couches S, P, D, F... lorsqu'elles sont saturées présentent également un moment orbital nul. Il en résulte que le moment magnétique de l'atome ne provient que des couches insaturées.

Moment magnétique des atomes groupés. Considérons une substance, constituée par la réunion d'un nombre considérable d'atomes identiques. Les axes arbitraires sont disposés absolument au hasard, et, en raison de ce désordre, le moment résultant de la substance est nul : la substance isolée dans l'espace, c'est-à-dire, en dehors de tout champ, a des propriétés magnétiques nulles.

Si maintenant, nous plaçons la substance dans un champ tous ses axes arbitraires s'orientent parallèlement les uns aux autres, dans la direction du champ, et, les moments s'additionnent. Le moment magnétique de la substance est donc égal au produit du moment de chaque atome par le nombre de ces atomes.

On voit ainsi, comment le champ magnétique polarise la matière et pourquoi le moment n'est appréciable que dans ce champ. Cette orientation des moments est contrariée par l'agitation thermique (hypothèse de Langevin). Du conflit résultant de ces actions antagonistes, on est parvenu à déduire la formule suivante :

$$\chi_m = \frac{N \mu^2}{3 k T}$$

où N est le nombre d'Avogadro, μ , le moment magnétique et k , la constante de Boltzmann. Cette formule, établie théoriquement, est analogue à la relation empirique

de Curie. Elle a l'avantage de définir la constante C, en fonction du moment magnétique :

$$\mu = 2,84 \sqrt{C}$$

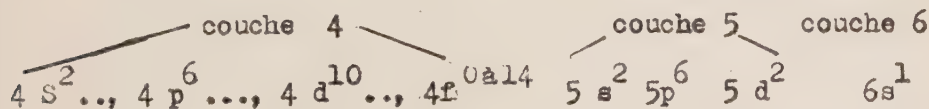
Si chacun des atomes a un moment magnétique de spin, provenant de la présence de n électrons célibataires, le moment résultant sera donné par la relation :

$$\mu = \mu_B \sqrt{n(n+2)}$$

Si l'atome a un moment magnétique orbital, par suite de l'existence de sous-couches insaturées, on devrait normalement tenir compte de ce dernier effet. Mais, l'expérience montre, que, pour les atomes possédant une ou deux sous-couches superficielles insaturées, tout se passe comme si les orbites étaient bloquées, par suite des interactions entre atomes voisins, et ne pouvaient s'orienter par rapport au champ : le moment magnétique orbital provient alors, uniquement (ou presque) des spins. En conséquence, deux atomes ou ions, possédant le même nombre d'électrons célibataires, auront des propriétés magnétiques identiques, d'après la relation précédente. On voit que seul, le nombre d'électrons célibataires intervient, et non, leur définition quantique.

Cas des Terres rares.

Dans le cas des terres rares, la configuration électronique des trois couches les plus externes est schématisée ainsi :



Dans les symboles utilisés, le coefficient indique le numéro de la couche, la lettre, la sous-couche, et les exposants, le nombre d'électrons situés sur la sous-couche considérée.

Les ions trivalents sont caractérisés par l'absence des électrons $5d^2$ et $6s^1$. Seuls les électrons de la sous-couche incomplète $4f$ sont responsables du paramagnétisme. Cette dernière, recouverte par deux sous-couches saturées : $5s^2$ et $5p^6$, est bien abritée des influences extérieures. En conséquence, le moment orbital intervient dans le calcul de la susceptibilité, en même temps que le moment de spin. La susceptibilité ne peut plus se calculer à l'aide de la formule précédente. Les valeurs calculées par Hund et par Van Vleck, à partir de quelques hypothèses, sont reproduites dans la figure 1.

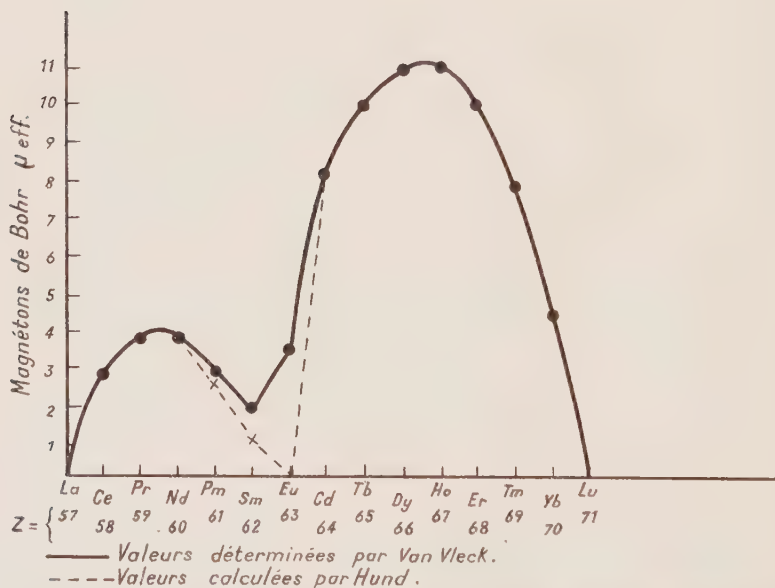


Fig.1- Courbe des susceptibilités magnétiques pour les lanthanides.

Les chiffres indiqués par Van Vleck sont en accord avec les déterminations les plus récentes.

Le magnétisme étant indépendant des influences extérieures, telles que des changements dans la concentra-

tion et la nature des particules environnantes, la susceptibilité de l'ion sera indépendante de la combinaison considérée et de son état physique. On peut ainsi montrer, que, dans une combinaison inconnue, l'élément est ionisé ou neutre.

De plus, certaines terres rares ne présentent pas toujours la valence 3. Les valeurs possibles sont schématisées dans le tableau dû à Klemm (figure 2).

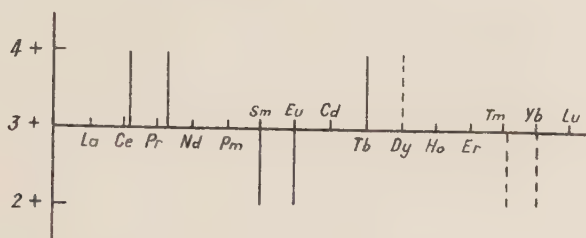


Fig.2 - Valence des terres rares (d'après Klemm)

La susceptibilité magnétique des ions est très différente, suivant leur charge électrique. Par exemple, pour Ce^{+++} , χ_a est voisin de 2.200×10^{-6} C.G.S., tandis que Ce^{++++} est diamagnétique. De même, Selwood (36) a montré que Sm^{+++} , dans $Br_3 Sm$ avait la valeur 1.060×10^{-6} C.G.S. et que Sm^{++} , dans $Br_2 Sm$, correspondait à 5.420×10^{-6} .

Technique des mesures. Les mesures des susceptibilités magnétiques ont été faites au laboratoire de Chimie Générale, de la Faculté des Sciences de Paris, par M. Flahaut. Elles sont basées sur la détermination de la force F qui agit sur un échantillon, placé dans un champ magnétique H variable :

$$F = \chi_v H \frac{dH}{dx} V$$

$\frac{dH}{dx}$ est la variation du champ dans la direction de la force, V le volume de la substance et χ_v , sa susceptibilité par unité de volume. On utilise un électroaimant à piè-

ces polaires dissymétriques, ce qui est réalisé dans la balance de Pascal : l'échantillon est tassé à une hauteur déterminée dans un cylindre de verre de 5 mm de diamètre intérieur et suspendu sous l'un des plateaux, dans la zone du champ où la variation $\frac{dH}{dx}$ est maximum. La force exercée est corrigée verticalement dans un sens pour une substance diamagnétique, et dans le sens inverse pour un corps paramagnétique. On obtient sa valeur en gramme, en ramenant la balance à sa position initiale.

Cette mesure est relative, elle se fait par rapport à un corps de référence. On a alors :

$$\frac{F}{F'} = \frac{\chi_v H \frac{dH}{dx} V}{\chi'_v H \frac{dH}{dx} V'}$$

En opérant dans les mêmes conditions, H et $\frac{dH}{dx}$, gardent la même valeur et $\frac{F}{F'} = \frac{\chi_v V}{\chi'_v V'}$

mais, $\chi_v = \chi_s d$ et $\frac{F}{F'} = \frac{\chi_s V d}{\chi'_s V' d'}$

or, $d = \frac{P}{V}$ et, $d V = P$,

donc : $\frac{F}{F'} = \frac{\chi_s P}{\chi'_s P'}$

Il faut remarquer que les valeurs obtenues expérimentalement ne correspondent pas aux susceptibilités réelles des substances employées, car ces dernières déplacent un volume d'air possédant lui-même une certaine susceptibilité. Pour 1 gramme de substance, la correction correspond à $\frac{a}{d} S$; a est la densité de l'air, d , celle du corps, et S la susceptibilité absolue de l'air.

La susceptibilité spécifique apparente a pour valeur :

$$\chi_s = \frac{a}{d} S$$

en introduisant cette relation dans le rapport précédent, on a :

$$\frac{F}{F'} = \frac{\left(\chi_s - \frac{a}{d} S\right) P}{\left(\chi'_s - \frac{a}{d'} S\right) P'}, \text{ c'est-à-dire :}$$

$$\frac{F}{F'} = \frac{\left(\chi_s - \frac{0,029 \times 10^{-6}}{d} S\right) P}{\left(\chi'_s - \frac{0,029 \times 10^{-6}}{d'} S\right) P'}, \text{ d'où :}$$

$$\chi_s = \frac{F P'}{F' P} \left(\chi'_s - \frac{0,029 \times 10^{-6}}{d'} S \right) + \frac{0,029 \times 10^{-6}}{d}$$

Le corps de référence est une solution de chlorure de nickel de titre $x = 0,2574$ et de densité $d' = 1,30$. La susceptibilité absolue a été déterminée par Nettleton et Sugden (38), pour diverses concentrations x et diverses températures T :

$$\chi' = \frac{10,030 x}{T} - (1 - x) T$$

La susceptibilité rapportée à l'unité de poids est la susceptibilité spécifique χ_s .

Le paramagnétisme étant une propriété de l'ion, il est nécessaire, pour pouvoir comparer les résultats, de rapporter la susceptibilité à l'ion-gramme, c'est la susceptibilité atomique χ_a .

$$\chi_a = \frac{\chi_s \times M}{n}$$

où M est le poids moléculaire du composé et n , le nom-

bre d'atomes du métal. On en déduit la valeur du moment magnétique en magnétons de Bohr, suivant la théorie de Langevin et, en admettant que la loi de Curie est valable.

$$\mu_{\beta} = 2,84 \sqrt{\chi_a T}$$

T étant la température absolue de la mesure. Dans les travaux de Klemm, le moment est évalué en magnétons de Weiss : μ_{ω} . Rappelons que : $\mu_{\beta} = 4,95 \mu_{\omega}$.

CHAPITRE III

OXYDES $O_3 Me_2$ ET OXALATES

Nos préparations de composés sulfurés ont été effectuées à partir des oxydes. Au début de nos travaux, nous avons utilisé des produits provenant de la collection Demarçay appartenant à M. le Professeur Lebeau, et par la suite, des produits d'origine commerciale, dits purs, dans le cas du lanthane et du samarium. Pour les déterminations des propriétés physiques : densité, susceptibilité magnétique et point de fusion, nous avons employé des produits très purs, provenant du laboratoire des terres rares de Bellevue du Centre National de la Recherche Scientifique, obligeamment fournis par MM. TROMBE et LORIER. Nous avons vérifié aux rayons X que les oxydes de La, Pr, Nd et Sm, correspondaient bien aux structures décrites. Les 3 premiers sont hexagonaux, du type $O_3 La_2$, avec 1 molécule par maille, tandis que $O_3 Sm_2$ est cubique, du type $O_3 Tl_2$, avec 16 molécules par maille.

Dans le but de comparer les propriétés physiques des sulfures et des oxydes, nous reproduisons ci-dessous les valeurs des paramètres cristallins et des densités calculées :

$O_3 Me_2$	a (Å)	c (Å)	d(théorie)
La	3,953	6.163	6.49
Pr	3,859	6.008	7.07
Nd	3,849	6.021	7.23
Sm	10,87		7.21

Les 3 premiers oxydes hexagonaux ont des densités qui varient linéairement, en fonction du numéro atomique.

Les procédés modernes de séparation des terres rares

reposent sur des opérations par échanges d'ions. LORRIERS et ses collaborateurs ont montré qu'il y a avantage à remplacer l'acide citrique, habituellement utilisé comme éluant, par des solutions d'acide nitrilotriacétique, ou trilon. L'acide éthylène diaminotétraacétique ou célon, ou acide enta s'emploie aussi. Ainsi, les séparations sont plus efficaces, la concentration de la solution finale plus élevée, et, de plus, le réactif insoluble en milieu acide est récupérable. (40 - 41 - 42 - 43).

Récemment TROMBE et LORRIERS (44) ont décrit une technique nouvelle, permettant l'utilisation, à la place de la colonne unique du procédé classique, d'une suite de petites colonnes reliées en série. Les diverses terres rares se localisent par tranche sur ces différentes colonnes, qui peuvent être soumises à des éluations séparées.

L'efficacité de cette méthode a été illustrée par l'isolement d'un yttrium, parfaitement pur, diamagnétique, métal considéré auparavant comme faiblement paramagnétique (45).

Nous avons effectué la récupération de nos terres rares sous forme d'oxalates, qui, une fois calcinés, donnent les oxydes O_3Me_2 . On ne connaît pas leur type cristallin et leur structure est du reste très compliquée. Cependant, nous avons observé que le diagramme de poudre de l'oxalate de lanthane est différent des trois autres qui, eux, sont identiques. Cela est dû, sans doute, au fait que le sel de lanthane contient 9 molécules d'eau, alors que ceux de praséodyme, néodyme et samarium en contiennent 10.

Tous ces oxalates se présentent sous forme bien cristallisée, leur couleur varie de l'un à l'autre :

oxalate.....	La	Pr	Nd	Sm
	Blanc	Vert	Rose	Blanc

CHAPITRE IV

SULFURES S_3 Me_2

Flahaut et Guittard (31) ont décrit trois formes cristallines différentes pour les sulfures S_3Me_2 , et ils les ont nommées α , β et γ . Nous avons pu les obtenir presque toutes avec les terres rares étudiées et, ainsi, interpréter les résultats publiés antérieurement. Les sulfures dont les diagrammes de rayons X ont été décrits schématiquement par Klemm, Meisel et Vogel (13), correspondent au type α . Ces mêmes auteurs ont également signalé une deuxième forme de sulfure de praséodyme, contenant encore 5 pour 100 d'oxygène, et que nous avons identifié avec le type β . Enfin, Zachariassen (8) a signalé la forme γ pour S_3La_2 .

Préparation par action de l'hydrogène sulfuré sur les oxydes

La formation des divers types de sulfures S_3Me_2 dépend du mode opératoire utilisé. Nous allons décrire tout d'abord, l'action de l'hydrogène sulfuré sur les oxydes, pour diverses températures.

Nous avons constaté qu'à 500°, l'hydrogène sulfuré sec est sans action sur les oxydes. Ce n'est que vers 550°, que l'on observe un début de transformation décelable par les spectres de rayons X. Lorsqu'on opère à des températures voisines de 1000°, on obtient généralement la forme β . Parfois, cependant, c'est γ qui prend naissance, et seul, ce dernier se produit au-dessus de 1100°.

Le sulfure γ se prépare par le procédé mis au point par Picon et Cogné (15), qui consiste à chauffer l'oxyde dans un courant d'hydrogène sulfuré sec à 1500°. La réaction est favorisée par la présence de composés sulfurés du carbone, provenant de l'attaque de la nacelle de graphite par l'acide sulfhydrique. La chauffe se fait en deux temps : d'abord, à 1000°, dans un four à tube de porcelaine, durant 6 heures ; on élimine ainsi la presque totalité de la vapeur d'eau for-

mée. Ensuite, on chauffe dans le four à induction 1 heure, entre 1200° et 1250°, puis 30 minutes à 1400° (en réalité la température de 1300° est généralement suffisante). L'analyse des produits ainsi préparés a fourni les résultats suivants :

	Trouvé		Théorie	
	S %	Métal %	S %	Métal %
$S_3La_2 \gamma$	25.22	74.81	25.72	74.28
$S_3Pr_2 \gamma$	25.28	74.18	25.45	75.55
$S_3Nd_2 \gamma$	24.98	75.25	25.00	75.00
$S_3Sm_2 \gamma$	24.17	75.56	24.23	75.77

Klemm, Meisel et Vogel (13) ont obtenu la forme α , par action de SH_2 sur le sulfate de néodyme. Utilisant ce procédé, et, après une chauffe de 6 heures, nous avons isolé un mélange des dérivés α et γ .

Préparation par dissociation des polysulfures.

Les polysulfures S_2Me se dissocient dans le vide, à des températures supérieures à 600°, pour donner les sulfures S_3Me_2 , ainsi que l'a montré Biltz (4), pour le lanthane et le praséodyme. Nous avons effectué les essais de dissociation à des températures échelonnées entre 600° et 1500°, sous une pression inférieure à $\frac{1}{1000}$ mm de mercure. D'une façon générale, la forme α apparaît jusqu'à 900-1000°, puis β , vers 1100°, enfin γ à 1500°. Le tableau IV reproduit le détail de ces opérations.

TABLEAU IV

Température	Formes cristallines obtenues par dissociation				
	S_3La_2	S_3Ce_2	S_3Pr_2	S_3Nd_2	S_3Sm_2
1500°	γ	γ	γ	γ	γ
1400°		β			
1300°					
1200°	β	β	β	β	γ
1100°		α			α
1050°				α	α
1000°			$\alpha + \beta$		
900°					
850°	β	α	α	α	α
800°	β				
700°	β				
650°	β	α			
600°	pas d'action				

On observe les particularités suivantes : le lanthane n'a pu être préparé sous sa forme α , que Klemm (13) pourtant avait décrite. Le praséodyme apparaît sous sa forme β à une température légèrement plus basse que celle utilisée pour les éléments voisins. $S_3Sm_2\beta$ n'a pu être isolé par dissociation de S_2Sm , mais, on l'a obtenu exceptionnellement, dans l'action incomplète de SH_2 sur O_3Sm_2 à 1000° .

Il semble se dégager de ces observations, que la stabilité de la forme α diminue en allant vers le lanthane, tandis que, celle de β décroît en sens inverse, vers le samarium.

L'étude de ces modes de formation, nous a permis d'envisager les relations qui existent entre les 3 formes cristallines. Dans l'action de SH_2 sur O_3Me_2 , on observe que la forme γ est stable à haute température; mais, les résultats inconstants obtenus avec β et α , ne nous permettent pas de préciser leur zone de stabilité. Par contre la dissociation des polysulfures dans le vide, montre que les températures de formation vont croissant de α à γ . L'existence d'un point de transformation de α en β se manifeste vers 1100° , mais il nous a été impossible d'observer le passage direct de β en γ . En définitive, alors que le domaine de stabilité de $S_3Me_2\alpha$ s'étend de 600° à 1100° , les deux autres formes paraissent stables entre 600° et 1500° . Ces données permettent de confirmer l'existence des deux processus de formation envisagés par Flahaut et Guittard (31). Le premier donne successivement les deux formes α et β , par dissociation du polysulfure à température élevée. On part donc ici d'un composé contenant un excès de soufre par rapport à la composition finale. Le second fournit $S_3Me_2\gamma$. Nous verrons que la structure cristalline de ce composé ne diffère de celle de S_4Me_3 , que par l'existence de lacunes dans le réseau des ions métalliques, et qu'il existe vraisemblablement une suite continue de compositions entre ces deux formules. On peut donc considérer que dans la formation de $S_3Me_2\gamma$, intervient de façon intermédiaire un composé plus riche en métal et possédant la structure type S_4Me_3 , qu'il impose au produit final.

Propriétés des sulfures S_3Me_2 .

Nous avons rassemblé les propriétés physiques dans les tableaux V, VI et VII ; les valeurs attribuées à S_3Ce_2 et S_3Y_2 ont été obtenues par Flahaut et Guitard (31).

TABLEAU V

$S_3Me_2 \alpha$	Lanthane	Cérium	Praséodyme	Néodyme	Samarium	Yttrium
Structure non connue.						
Préparations dans le vide:	pas obtenu	S_2Ce à 700°	S_2Pr à 700°	S_2Nd à 700°	S_2Sm à 700°	pas obtenu
Aspect		brun rouge foncé	brun rouge foncé	brun rouge foncé	brun rouge foncé	
Densité d_4°		4,95	5,19	5,26	5,59	
Susceptibilité magnétique :						
$\chi_a \times 10^{-6}$		2270	4770	4600	1120	

TABLEAU VI

$S_3\text{Ce}_2\beta$	Lanthane	Cérium	Praséodyme	Néodyme	Samarium	Yttrium
Structure non connue						
Préparations dans le vide:	$S_2\text{La}$ à 850°	$S_2\text{Ce}$ à 1200°	$S_2\text{Pr}$ à 1100°	$S_2\text{Nd}$ à 1100°	pas obtenu	pas obtenu
Obtention :	$\text{SH}_2 + \text{oxyde}$ à 900°	$\text{SH}_2 + \text{oxyde}$ à 1000°	$\text{SH}_2 + \text{oxyde}$ à 1000°	$\text{SH}_2 + \text{oxyde}$ à 1000°	$\text{SH}_2 + \text{oxyde}$ à 1000°	
Aspect :	beige clair	rouge sang	vert	jaune verdâtre.		
Densité d_4° :	4,92	5,07	5,24	5,56		
Susceptibilité magnétique :						
$\chi_a \times 10^{-6}$	- 30,3	2194	4640	4750		
Point de Fusion instantanée sur graphite :	1920° donne $S_3\text{La}_2\gamma$	1750° donne $S_3\text{Ce}_2\gamma$	1775° donne $S_3\text{Pr}_2\gamma$			

S_3Me_2Y	Lanthane	Cérium	Praséodyme	Néodyme	Samarium	Yttrium
Préparation: $SH_2 + \text{oxyde}$						
	1300°	1300°	1300°	1300°	1300°	1300°
Obtention dans le vide:						
	S_2La à 1500°	S_2Ce à 1500°	S_2Pr à 1500°	S_2Nd à 1500°	S_2Sm à 1300°	S_2Y à 650°
Aspect:	beige marron	rouge cinabre	orangé	jaune verdâtre	brun gris	gris marron
Paramètre a en Å "vrai" de la maille cubique dérivé de P_4Th_3						monoclinique
	8,731	8,650	8,594	8,527	8,448	b = 4,03
Densité {	théorique	4,98	5,18	5,27	5,50	5,83
	trouvé d_4	4,93	5,18	5,27	5,49	5,87
Susceptibilité magnétique						
$\chi_a \times 10^{-5} \dots$	-27,1	2130	4660	4920	1020	83,4
Point de fusion instantanée (sur carbure de titane et $p = \frac{1}{2500}$ mm. Hg) :						
	2080°	2060°	1795°	2010°	1780°	1600°
	volatilisé	volatilisé		dissocié en SNd	dissocié en S_4Sm_3 SSm et volatilisé	
Carburation (en 30 minutes avec le graphite)						
	1750°	1750°	1750°	1750°	se volatilise	1750°

TABEAU VII

Tous les sulfures α présentent la même couleur, alors que pour les formes β et γ , cette propriété varie d'un métal à l'autre, tout en restant très voisine pour les dérivés d'un même composé, à l'exception du praséodyme, vert pour β et orangé pour γ . Les densités vont croissant de α à γ , les sulfures β présentant des valeurs intermédiaires (le néodyme fait exception).

En ce qui concerne les susceptibilités magnétiques, les valeurs concordent avec celles des ions trivalents de ces terres rares. Les sulfures S_3Me_2 ne possèdent pas d'électrons libres, et, nous avons constaté qu'ils étaient isolants, du point de vue électrique. Les spectres de rayons X montrent une diminution régulière des paramètres (voir courbe figure 3), qui va du lanthane au samarium, et qui est due à la décroissance dans ce sens des rayons ioniques de ces éléments. Cette propriété est caractéristique des terres rares, elle porte le nom de "contraction lanthanidique".

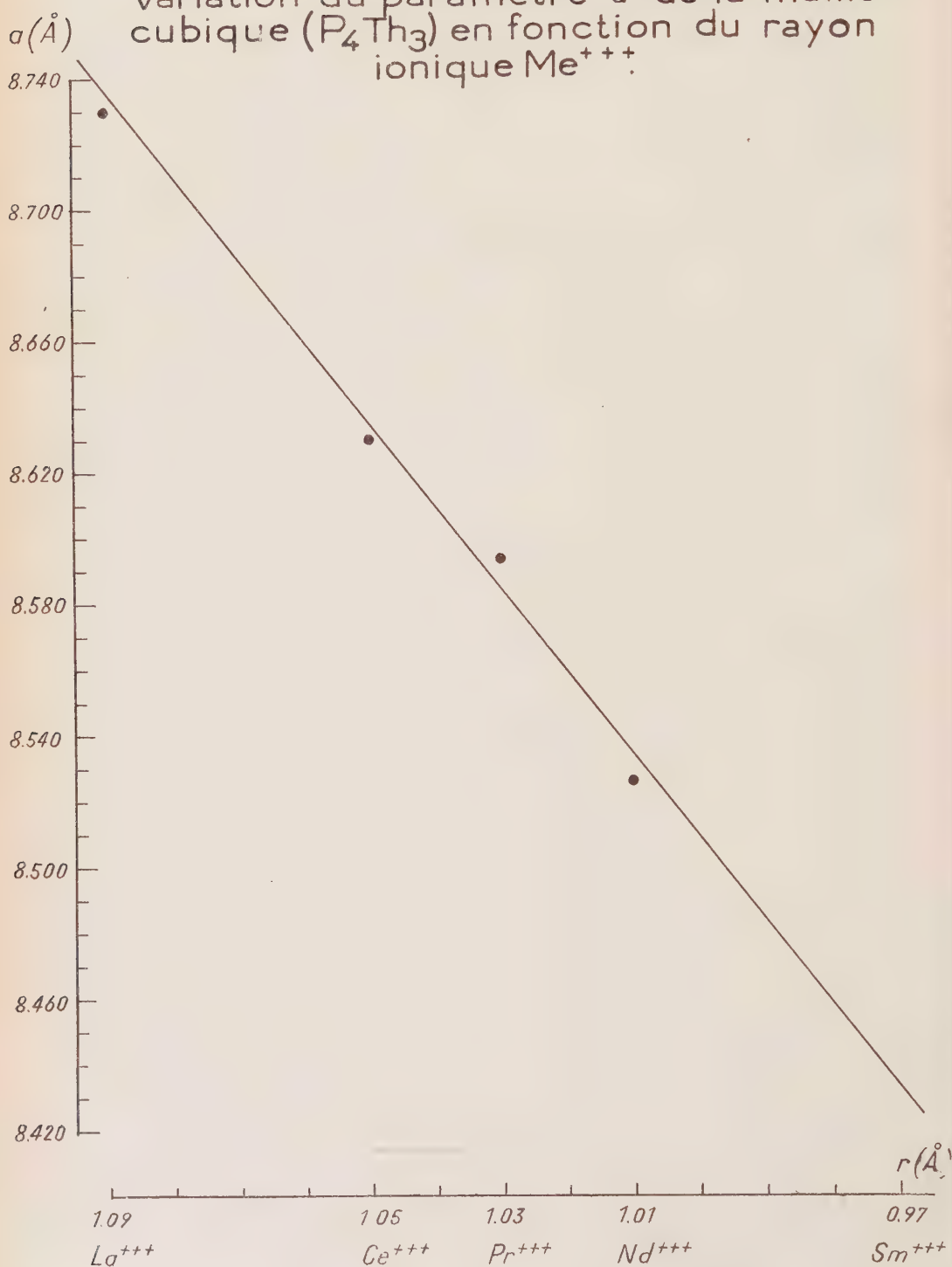
L'action des hautes températures n'a été faite que sur la forme γ , les deux autres chauffées dans les mêmes conditions se transforment en γ . Tous ces sulfures sont remarquables par leur stabilité. Les points de fusion, réalisés sur socle de carbure de titane sont très élevés et voisins les uns des autres, sauf pour le praséodyme et le samarium, qui fondent à température, nettement plus basse. Dans le cas du samarium, on constate une nette dissociation et une volatilisation très importante. Ainsi, après une demi-heure à 1800° , on observe une perte de poids de 11,6 %. Les analyses analytiques ($Sm\ \% = 78,35$ $S\ \% = 21,52$) et la densité ($d = 5,98$), montrent que le produit s'est transformé en S_4Sm_3 . Ce composé peut, d'ailleurs, être différencié du sulfure S_3Sm_2 , grâce au rayons X, par la variation du paramètre de la maille cubique.

L'action du carbone met aussi en valeur les propriétés réfractaires de ces sulfures. Elle ne se manifeste qu'à haute température et très légèrement, et dépend des conditions expérimentales. En chauffant 30 minutes dans un creuset de graphite le produit tassé et recouvert de plaques de graphite, elle débute à 1750° . Par contre, un chauffage dans un tube de graphite ouvert ne fournit une carburation déce-

— Figure 3 —

— S_3Me_2 —

Variation du paramètre "a" de la maille cubique (P_4Th_3) en fonction du rayon ionique Me^{+++} :



lable qu'après 2 heures, pour des températures comprises entre 1850° et 1900°. Dans le cas du samarium, on constate que S_3Sm_2 distille abondamment à l'état de S_4Sm_3 à 1820°, sans avoir subi de carburation.

Les sulfures S_3Me_2 sont stables à l'air au-dessous de 500°, en général; l'oxydation ne se produit que vers 600° pour le dérivé du lanthane. On observe un changement de couleur, de poids, et l'apparition d'un sulfate basique, de formule $SO_4(OMe)_2$, caractérisé par son spectre X et, déjà signalé par Matignon (22), pour les terres rares Pr, Nd et Sm.

L'action de l'aluminium en présence de graphite a été étudiée sur le sulfure de lanthane S_3La_2 . L'opération s'effectue dans une nacelle fermée avec 20 pour 100 de métal réducteur, sous une pression de $\frac{1}{1000}$ mm de mercure,

à la température de 1250°C, pendant 2 heures, puis à 1500°C pendant 1 heure 30. Le produit obtenu est une masse homogène bleue foncée, très frittée, de densité $d = 5,18$. Cette valeur correspond à une transformation partielle en S_4La_3 . Avec S_3Ce_2 , la formation de S_4Ce_3 est presque complète ($S = 23,34\%$, $d = 5,48$).

Les sulfures de lanthane, praséodyme, néodyme et samarium se dissolvent dans l'acide acétique pur ou dilué. Ils sont rapidement attaqués par les acides minéraux, à froid. La dissolution du dérivé du samarium n'est cependant totale qu'à chaud. Les alcalis sont sans action, même après des contacts prolongés. L'eau oxygénée oxyde ces composés à la température ordinaire et l'iode N/10 se décolore assez rapidement. On n'observe aucun changement avec le permanganate de potassium en solution diluée à 0,5%.

En dehors de toutes les propriétés que nous venons de citer, les sulfures S_3Me_2 interviennent dans la préparation des autres dérivés sulfurés que nous avons étudiés: associés à l'oxyde, ils permettent le passage à l'oxysulfure ou au sous-sulfure, selon les conditions expérimentales employées; mélangés au soufre, en tube scellé, ils conduisent aux polysulfures S_2Me ; et, chauffés avec les sous-sulfures, en proportions stoechiométriques, ils donnent les sulfures S_4Me_3 .

CHAPITRE V

POLYSULFURES S_2Me

Nous avons préparé les polysulfures S_2Me , par combinaison directe du soufre avec les composés S_3Me_2 , le mélange étant chauffé à 600° dans le vide, en tube de pyrex scellé. La réaction est la suivante :



Afin que la transformation soit totale, on ajoute un excès de soufre, d'environ 20 pour 100; celui-ci doit être débarrassé au préalable de toute trace d'acide sulfurique, par lavage à l'eau bouillante, et desséché ensuite. Le mélange est maintenu 24 heures dans le vide, en présence de P_2O_5 , puis introduit dans le tube de pyrex, que l'on scelle après avoir fait le vide. Il est alors placé dans un four à tube de porcelaine et soumis tout d'abord, à la température de 400° , pendant 24 heures, puis à 500° pendant le même temps, et enfin 5 jours à 600° . On atteint ainsi progressivement le régime voulu, afin d'éviter l'explosion du tube, due à une forte surpression, qui proviendrait du dégagement trop rapide de la chaleur de la réaction.

Le produit obtenu est souillé par le soufre en excès. On l'élimine par lavage au sulfure de carbone sec et purifié par du cuivre en tournures. On laisse en contact quelques heures et on décante. Après trois traitements semblables, on place dans le vide sec.

Les résultats analytiques sont reproduits ci-après:

		S_2La	S_2Pr	S_2Nd	S_2Sm
Soufre %	théorie	31,58	31,27	30,71	29,88
	trouvé	31,44	31,17	30,97	29,29
Métal %	théorie	68,42	68,73	69,23	70,12
	trouvé	68,16	69,35	69,26	71,09

Le tableau VIII résume nos déterminations, relatives aux propriétés physiques (les valeurs concernant S_2Ce et S_2Y ont été obtenues par Flanaut et Guittard (31)).

	S_2La	S_2Ce	S_2Pr	S_2Nd	S_2Sm	S_2Y
Aspect	marron	noir	brun marron	brun violacé	noir	brun violacé
Structure cristalline cubique, d'un type nouveau avec 8 molécules par maille						quadratique avec 8 mol.
Paramètre en Å	8,90	8,12	8,08	8,04	7,96	$a = 7,71$ $c = 7,89$
Densité	théorie 4,90	5,07	5,16	5,34	5,66	4,33
	trouvé d ₄ 4,83	4,96	5,11	5,29	5,56	4,25
Susceptibilité magnétique						
$\chi_a \times 10^{-6}$	-36,3	2290	4730	5080	1240	125
Point de fusion instantanée (sans carburation, mais avec dissociation)						
	1650	1700	1730	1750	1730	1560

TABLEAU VIII

Les polysulfures cériques présentent des couleurs plus foncées que les sulfures S_3Me_2 correspondants et même que les dérivés α .

Leur structure cristalline est cubique, du type S_2Ce . Les paramètres cristallins varient d'une façon linéaire en fonction du rayon ionique (voir courbe figure 4).

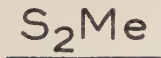
Les déterminations des susceptibilités magnétiques confirment les travaux de Klemm, Meisel et Vogel (13), sur le lanthane et le cérium. Les moments magnétiques étant ceux des ions trivalents correspondants, nous en déduisons que ces composés sont de véritables polysulfures. Il est intéressant de remarquer que des métaux comme le cérium et le praséodyme, qui peuvent présenter la valence 4 dans leurs combinaisons avec l'oxygène, ne se comportent pas de même vis-à-vis du soufre.

Les points de fusion, compris entre 1650° et 1780° , sont donnés ici, à titre indicatif, car les polysulfures se dissocient bien au-dessous de ces températures. Le spectre des produits fondus est celui qui est commun à S_3Me_2 et S_4Me_3 . Dans le cas du samarium, on a pu caractériser S_4Sm_3 dont le paramètre est différent de celui de S_3Sm_2 . Le point de fusion de S_2La est identique à celui de S_3La_2 .

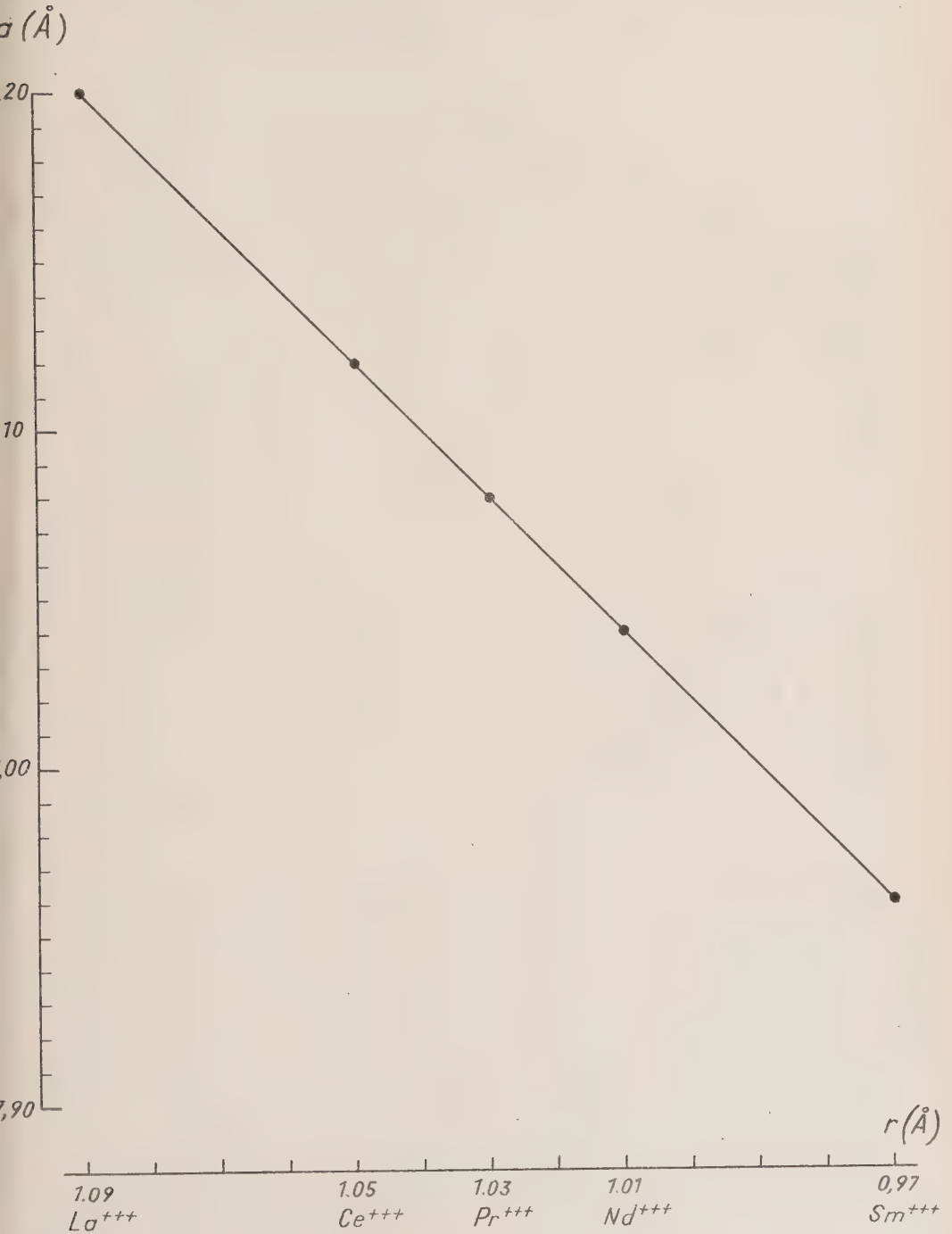
La dissociation thermique des polysulfures dans le vide a été étudiée en détail au chapitre précédent.

Chauffés à l'air, les polysulfures S_2Pr , S_2Nd et S_2Sm présentent, à partir de 500° , un changement d'aspect, une variation appréciable de poids et l'apparition de raies nouvelles sur le diagramme de rayons X; à 600° , la destruction est complète et le spectre du polysulfure a entièrement disparu. Le polysulfure de lanthane est plus stable, l'oxydation n'étant appréciable qu'à partir de 600° . Les différents stades de l'oxydation ont été mis en évidence, particulièrement avec le polysulfure de néodyme. Il se forme d'abord du sulfate anhydre, caractérisé par son spectre et par l'analyse chimique : on trouve 41 pour 100 de SO_3 , soit 98,6 pour 100 de $(SO_4)_3Nd_2$. Une oxydation plus poussée

— Figure 4 —



Variation du paramètre "a" de la maille cubique, en fonction du rayon ionique Me⁺⁺⁺



conduit au sulfate basique $\text{SO}_4(\text{ONd})^2$, le plus souvent mêlé à de l'oxyde. Notons aussi, qu'avec les polysulfures de cérium et d'yttrium, nous avons constaté la formation intermédiaire de petites quantités d'oxysulfure.

Tous ces composés S_2Me se dissolvent dans l'acide acétique et les acides minéraux, même dilués, en laissant un résidu de soufre. Les hydroxydes alcalins sont sans action. Le permanganate de potassium à 0,5 pour 100 et la solution d'iode $\frac{\text{N}}{10}$ sont légèrement décolorés, après un contact de quelques heures; avec S_2Nd , on n'observe aucun changement. Avec l'eau oxygénée à 20 volumes, on retrouve du sulfate dans la liqueur surnageante.

CHAPITRE VI

OXYSULFURES O_2SMe_2

Les oxysulfures O_2SMe_2 de lanthane, praséodyme, néodyme et samarium ont été préparés par combinaison du sulfure et de l'oxyde à haute température d'après la réaction:



Tous nos essais ont été effectués avec des sulfures γ et des oxydes préparés par calcination des oxalates, jusqu'à entière disparition des traces de carbone formé, dont la présence communique au produit une coloration grisâtre.

Afin d'assurer la transformation totale de l'oxyde, celui-ci est mêlé à un excès de 20 pour 100 de sulfure. Le mélange, passé au tamis 160, est comprimé à 150 kg/cm², afin d'éviter des pertes par soufflage lors de la chauffe dans le vide. Il est ensuite placé dans une nacelle de graphite, les risques de carburation n'étant pas à craindre à la température utilisée. La chauffe s'effectue dans le four à vide, sous une pression de $\frac{1}{2500}$ -e mm de mercure, à 1350°, durant 3 heures.

L'excès de sulfure est éliminé par lavage à l'acide acétique dilué au dixième. On laisse en contact, à froid, pendant 1 heure, puis on filtre, lave et sèche dans le vide, en présence de P_2O_5 . Le tableau ci-dessous réunit les résultats de nos analyses :

O_2SMe_2		La	Pr	Nd	Sm
S%	{ théorie	9,38	9,27	9,09	8,79
	{ trouvé	9,3	9,60	9,4	8,6
Me %	{ théorie	81,26	81,47	81,83	82,44
	{ trouvé	81,8	81,51	81,4	83,2

Propriétés Physiques.

Les oxysulfures sont tous de couleurs claires, blanc gris pour le lanthane, jaune verdâtre avec le praséodyme, blanc bleuté pour le néodyme et blanc beige avec le samarium.

Les spectres de rayons X sont du type O_2SOe_2 , dont la structure hexagonale a été déterminée par Zachariasen (8); elle est très voisine de celle de l'oxyde O_3Ce_2 .

Dans la maille, qui comprend une seule molécule, l'ion oxygène central est remplacé par un ion soufre. Nous avons calculé les paramètres a et c. Leurs valeurs sont les suivantes, exprimées en angströms vrais : (nous donnons dans le même tableau les valeurs obtenues par Flahaut et Guittard (18) pour les composés du cérium et de l'yttrium).

$O_2S Me_2$	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Y
a	4,05	4,01	3,98	3,94	3,89	3,79
c	6,95	6,88	6,83	6,77	6,69	6,58
c/a	1,716	1,716	1,716	1,718	1,720	1,736

Nous remarquons que pour tous les composés cériques, le rapport $\frac{c}{a}$ est sensiblement constant entre 1,716 et 1,720.

Les densités évaluées à partir de ces paramètres sont en accord avec les densités mesurées.

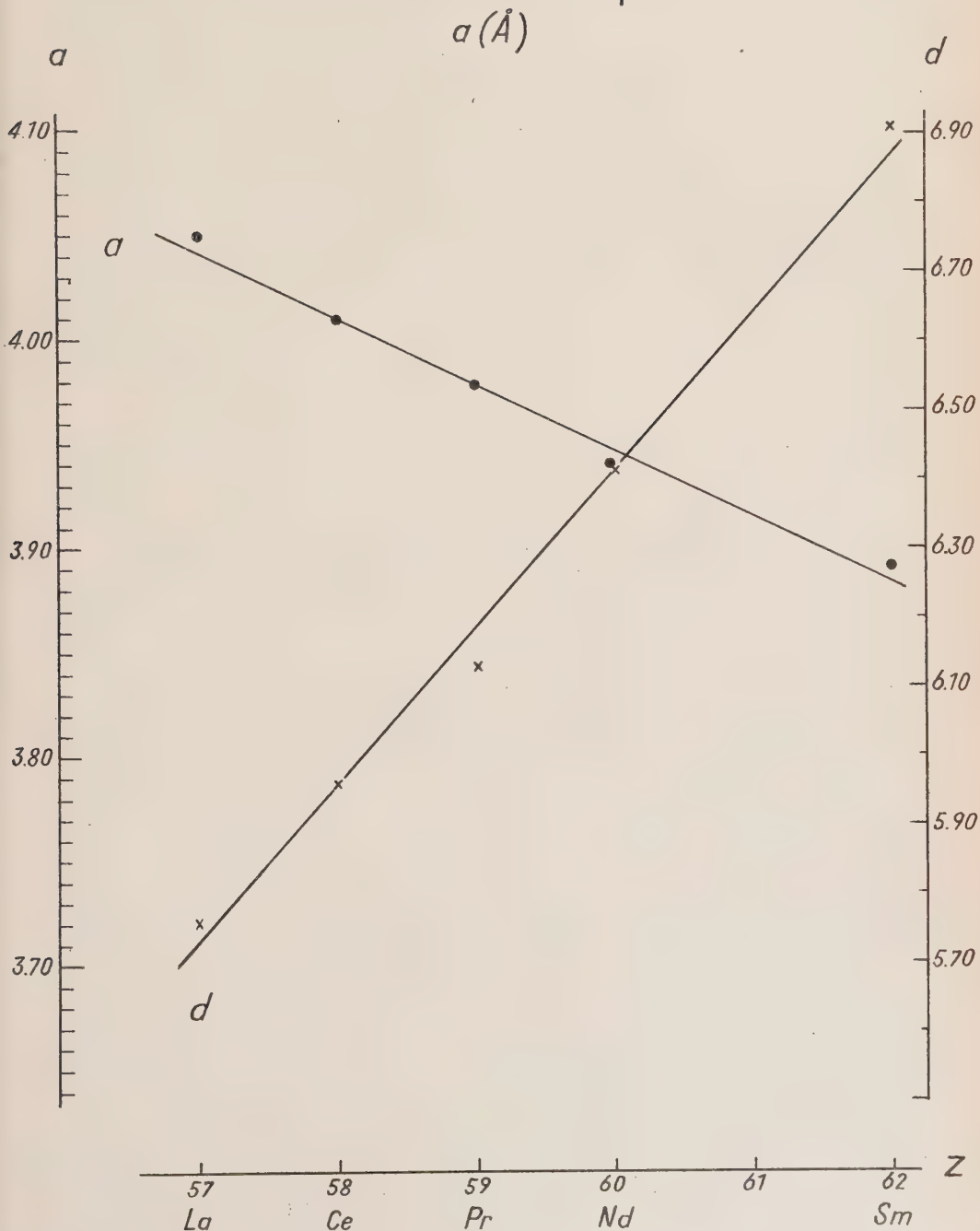
$O_2S Me_2$	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Y
d { théorique	5,76	5,96	6,13	6,42	6,91	4,92
d { trouvé d_4°	5,77	6,00	6,12	6,22	6,90	4,89

La figure 5 fait ressortir la variation sensiblement linéaire des densités d, du lanthane au samarium, en fonction du numéro atomique Z. Celle de $O_2S Pr_2$ est légèrement plus faible, car le poids atomique du praséodyme

—Figure 5—



Variation du paramètre "a" de la maille hexagonale, et de la densité, en fonction du numéro atomique.



est également inférieur à celui des terres rares voisines par comparaison avec le numéro atomique.

Si l'on réalise une courbe analogue avec les paramètres cristallins a , en fonction du numéro atomique, on observe encore une représentation linéaire, mais, avec un léger excès dans le cas du lanthane, qui correspond à un rayon ionique comparativement plus élevé par rapport aux terres rares voisines.

Le tableau suivant rassemble les résultats de nos déterminations de susceptibilités magnétiques, exprimées par atome gramme, et effectuées à la température de 20°C , ainsi que les valeurs calculées des moments magnétiques en magnétons de Bohr :

$\text{O}_2\text{S Me}_2$	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Y
$\chi_s \times 10^{-6} \text{ cgs} - 17,8$		2140	4370	4850	990	12

les valeurs correspondent à celles des ions trivalents . Elles sont très voisines de celles obtenues avec les sulfures $\text{S}_3\text{Me}_2\text{Y}$.

Les points de fusion ont été déterminés par la méthode dite "instantanée" décrite au chapitre II. Sur socle de graphite, on observe les résultats suivants, obtenus simultanément avec une carburation du produit, sauf pour $\text{O}_2\text{S Sm}_2$.

$\text{O}_2\text{S Me}_2$	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Y
Point de fusion	1940	1950	1960	1990	1980	2120

Pour éviter la formation de carbures, nous avons effectué d'autres essais de fusion sur des socles en carbure de titane, tantale ou zirconium :

$O_2 S Me_2$	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Y
Sur C Ti	2080	2030	2020	2070	2150	2220
Sur C Ta	2170					
Sur C Zr	2170					

Aux températures indiquées, le produit fond et est absorbé par le support.

Propriétés chimiques.

Les oxysulfures cériques sont caractérisés par leur attaque difficile dans l'acide acétique dilué et froid, ce qui permet de les séparer des sulfures correspondants. Ils sont rapidement dissous dans les acides minéraux même dilués, moins vivement toutefois que les sulfures S_3Me_2 .

L'action de l'air est nulle, même après 15 jours à 200-250°. On ne constate pas de variation de poids ou de paramètres.

En présence du carbone, et pendant 30 minutes à 1500°, les oxysulfures se carburent, sauf le dérivé du samarium. Ce dernier, chauffé à 1650° ne subit pas encore de carburation, mais, se transforme en sous-sulfure S_4Sm_3 .

Pour étudier l'action de l'aluminium, nous opérons dans un appareil en alumine, constitué par un petit creuset tubulaire, surmonté d'une cheminée, le tout étant fixé sur un support, qui maintient l'ensemble loin des parois de graphite du four. Après une chauffe de 3 heures à 1275° dans le vide, $O_2S La_2$, additionné de 20 pour 100 d'aluminium fournit le sous-sulfure SLa et un alliage ALLa cubique, du type Cl Cs. Les rayons X montrent la présence, dans le distillat de Al, Al_2O_3 , et d'un autre corps, responsable de certaines raies, que nous n'avons pu attribuer à un composé connu.

La réaction primaire semble être la formation d'un sous-sulfure SLa_2 instable, qui se dissocie en SLa et La s' alliant à l'aluminium en excès. De même, l'alumine formée

distille sous forme de sous-oxyde AlO ou Al_2O plus volatil que Al_2O_3 . La réaction serait :



Les autres oxysulfures donnent les mêmes résultats. Il est intéressant de constater que l'aluminium, ne réagit qu'avec l'oxygène, sans toucher au soufre, qui reste intégralement combiné au métal. Cela est dû, soit à l'affinité particulière de l'aluminium pour l'oxygène, soit à la stabilité plus grande du réseau des ions soufre. Nous verrons ultérieurement que les propriétés des sulfures de terres rares sont dominées par cette dernière propriété.

Chapitre VII

SOUS-SULFURES S Me

Le principe de la préparation des sous-sulfures S Me est basé sur les observations suivantes, indiquées dans les chapitres précédents :

Les sulfures S_3Me_2 ne sont pratiquement pas attaqués par l'aluminium à 1350° et les oxysulfures $O_2S Me_2$, chauffés à la même température, en présence d'aluminium, dans une nacelle d'alumine, perdent leur oxygène, pour donner un sous-sulfure du type S Me et un alliage aluminium-métal, en proportions équimoléculaires.

Flahaut et Guittard (30) ont montré que, dans le cas de $O_2S Ce_2$, l'alumine formée dans la réaction précédente est totalement éliminée par vaporisation, en présence d'aluminium, sous forme de sous-oxyde rapidement volatilisé, au delà de 1500° , dans le vide.

La méthode de préparation consiste donc à faire agir l'aluminium sur un mélange d'oxysulfure et de sulfure, de telle façon que, l'alliage, qui apparaît au cours de la réaction, réagisse sur le sulfure présent pour donner S Me. La réaction générale s'écrit :



L'opération s'effectue en 2 temps : le premier à 1350° , dans un creuset d'alumine, le second à 1600° , en nacelle de graphite. On emploie d'abord l'alumine, pour éviter la carburation de l'alliage Al Me, qui se forme au début de la réaction. Le graphite est ensuite utilisé à 1600° et substitué à Al_2O_3 , car, à cette température, ce dernier corps, en présence de Al en excès, donne un sous-oxyde volatil, qui oxyde le sous-sulfure produit.

Le mode opératoire est le suivant : le mélange de sulfure et d'oxysulfure, en proportions stoechiométriques, passé au préalable au tamis 160, et additionné de 25% d'aluminium en poudre (tamis 60) est placé dans un creuset d'alumine. La chauffe se fait dans un four à vide à 1350° pendant 4 heures; ce temps est généralement nécessaire pour réaliser la disparition totale de l'oxysulfure. On obtient ainsi un mélange de sous-sulfure SMe , d'alumine, d'aluminium, de $S_4 Me_3$ et d'alliage $Al Me$. Il se présente sous l'aspect d'une masse dorée recouverte d'une pellicule bleue, que l'on pulvérise finement pour effectuer la deuxième partie de la préparation. Le produit est alors placé dans une nacelle de graphite, et chauffé pendant 2 heures à 1500-1600°. On vérifie la pureté des composés ainsi préparés, en les soumettant à l'action de l'acide acétique $\frac{1}{10}$, dans lequel, ils doivent se solubiliser entièrement, un résidu blanc prouverait la présence d'alumine. Dans le cas du samarium, le mélange de départ doit être comprimé à 150Kg/cm², et 2 heures de chauffe sont suffisantes dans la première partie de l'opération. Il reste alors fort peu d'alumine, ainsi que le prouve le dosage du produit :

S%	=	18,11	-	17,71
SM%	=	80,37	-	80,35
Total....		98,48	-	98,06

L'alumine est éliminée totalement, selon la méthode générale, cependant, la température ne doit pas dépasser 1500°, car à 1600°, on observe la dissociation du sulfure $S Sm$ en $S_4 Sm_3$ et samarium qui distille.

Dans le cas du lanthane, au cours de la première partie de la préparation, l'alliage $Al La$ réagit mal sur le sulfure $S_3 La_2$. Il est nécessaire de chauffer en nacelle de graphite à 1400-1450°, pour achever la combinaison. Nous avons constaté, qu'à cette température, la carburation de l'alliage n'est pas à redouter, mais il se vaporise en partie, ce qui nécessite l'utilisation d'un excès d'oxysulfure de 25 pour 100 environ.

Les résultats analytiques et les propriétés physiques des produits obtenus sont rassemblés dans le tableau IX qui comprend également les valeurs publiées par Flahaut et Guitard (30), pour les dérivés du cérium et de l'yttrium.

Sm		Lanthane	Cérium	Praséodyme	Néodyme	Samarium	Yttrium
Aspect:		état métallique				noir	brillant
		doré	doré	doré foncé	doré		rouge
Composition:							
S %	(théorie.....	18,75	18,62	18,54	18,18	17,57	26,50
	)trouvée.....	18,47	18,60	18,57	18,46	17,55	26,38
Métal %	(théorie.....	81,25	81,38	81,46	81,82	82,43	73,50
	)trouvée.....	81,30	80,95	81,85	81,72	82,63	73,09
Paramètre de la maille cubique type CIna (4 molécules)							
D'après Jandellien Å ...		5,854	5,777	5,740	5,694		
D'après Zachariasen a(A)			5,772				
trouvé a (Å)		5,85	5,775	5,745	5,701	5,875	5,477
Densité (théorique.....		5,84	5,94	6,05	6,32	5,94	4,32
	)trouvée.....	5,75	5,88	6,01	6,24	5,54	4,51
Susceptibilité magnétique moléculaire							
$\chi_a \times 10^{-6}$ (C.G.S.)....	+ 16,4	2110	4240	5200	5070	35	
Point de Fusion instantanée (sur graphite):							
Température (°C).....	2110	2100	1900	2140	1940	2000	
Distillation simultanée							
(%).....	nulle	5	4	9	8	5	
Carburation simultanée..	nette	nette	nette	nette	nulle	nette	
Carburation par le graphite en 30 mn à partir de (°C)							
	1750	1750	1750	1750	(*)	1750	
Point de fusion instantanée sur carbure de titane							
	volatilisé	volatilisé	2230°	2220°	1800°		
	à 2200°	à 2200°					

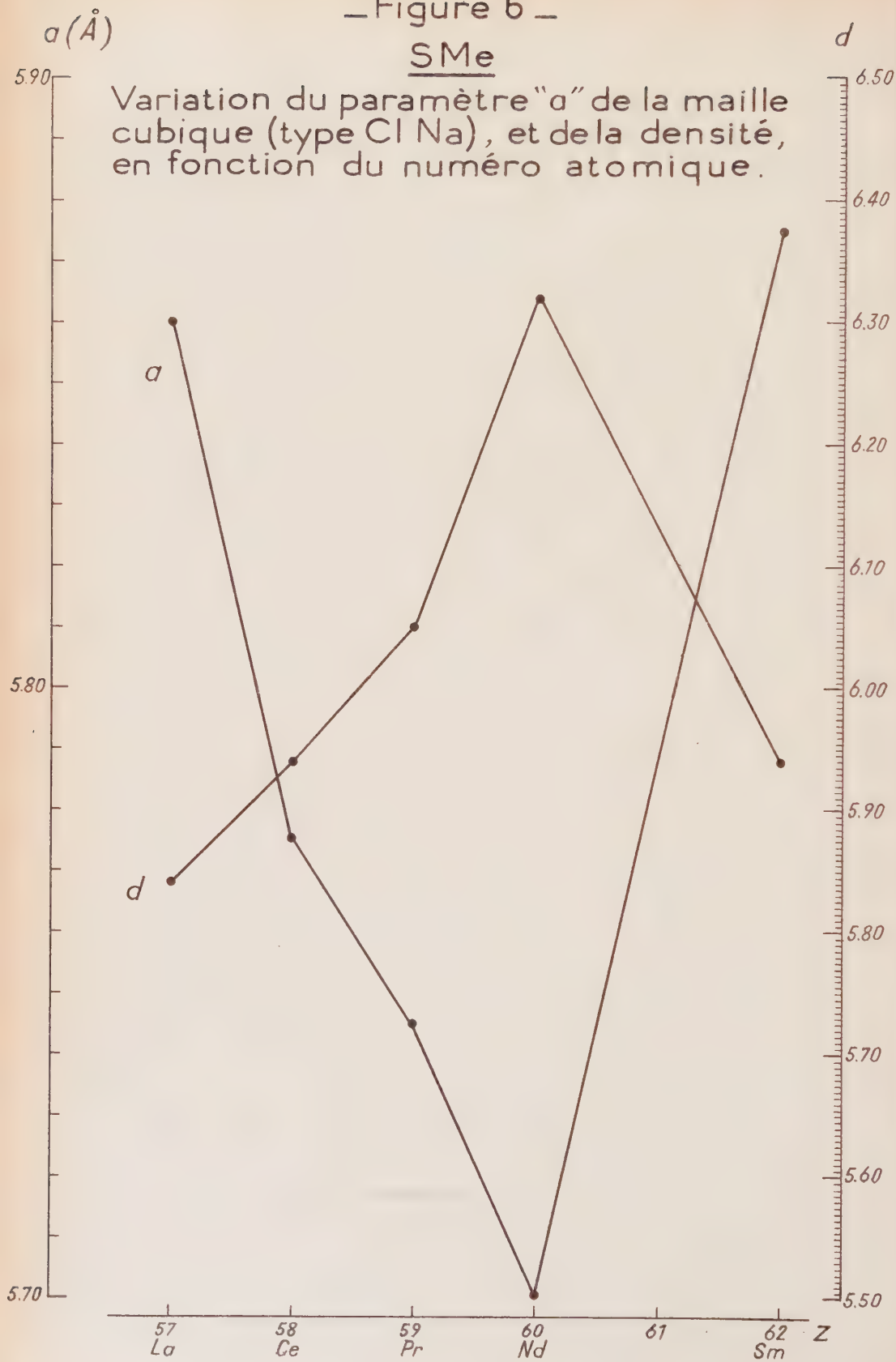
(*) pas de carburation. Distillation totale et décomposition à 1940°

TABLEAU IX

— Figure 6 —

SMe

Variation du paramètre "a" de la maille cubique (type Cl Na), et de la densité, en fonction du numéro atomique.



Les sous-sulfures SMe présentent l'éclat métallique, excepté le dérivé du samarium $S Sm$.

La structure cristalline de tous ces composés est cubique, du type $Cl Na$. La courbe des paramètres en fonction du numéro atomique (figure 6) montre une variation linéaire, décroissant du cérium au praséodyme et au néodyme, à laquelle fait suite une remontée brutale pour le samarium, qui possède une valeur comparativement beaucoup plus grande. Pour le lanthane, on observe de même, une valeur plus forte qui correspond à un rayon ionique relativement plus élevé. La courbe des densités en fonction du numéro atomique (figure 6), montre également le comportement singulier du sulfure de samarium, qui ne suit pas la variation croissante du lanthane au néodyme, mais présente une valeur plus faible.

Les densités mesurées des sous-sulfures sont toujours très inférieures à celles prévues à partir des dimensions de la maille élémentaire. Ce phénomène a été observé par Picon et Flahaut (46) avec le sous-sulfure d'uranium SU . Le fait que ceci se reproduise systématiquement quel que soit l'élément considéré, permet d'envisager l'existence de lacunes réparties également sur le réseau des cations et sur celui des anions. Il n'existe pas pour nos sous-sulfures, d'autres preuves de ce fait, qui cependant, a été démontré expérimentalement pour $Cl Na$.

Nous avons calculé à partir des paramètres, les rayons ioniques $R Me$, d'après la relation $\frac{a}{2} = R Me + R_s$ (en supposant que le soufre intervient toujours à l'état d'ion divalent de rayon $1,84 \text{ \AA}$). Les valeurs trouvées sont rassemblées ci-dessous, en comparaison avec celles établies par Jandelli (19), et celles calculées par Templeton et Dauben en 1954 (33), pour les éléments trivalents des terres rares :

$S Me$	La	Ce	Pr	Nd	Sm
$R Me$ calculé par nous	1,09	1,05	1,03	1,01	1,10
Jandelli (19)	1,08	1,04	1,02	1,00	
$R Me^{+++}$ (Templeton et Dauben) (33)	1,061	1,034	1,013	0,995	0,964

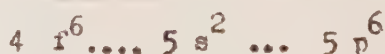
Ces déterminations concordent pour un même élément, sauf pour le samarium. On peut en déduire que, dans les sous-sulfures S_3Me , le métal se trouve à l'état d'ion trivalent. Jandelli n'arrivait pas à cette conclusion, car les rayons ioniques de référence (Jandelli et Botti⁽³⁵⁾), qu'il utilisait, étaient nettement plus grands. A ce propos, il est à remarquer que, les valeurs de Fempleton et Dauben (33) sont légèrement inférieures à celles publiées antérieurement.

Dans le cas du samarium, nous trouvons un rayon ionique beaucoup plus élevé que celui de l'ion trivalent; cela permet de penser que l'on a affaire ici à un ion divalent.

Les susceptibilités magnétiques des quatre premiers composés sont caractéristiques des ions trivalents des terres rares. Elles sont très voisines de celles déjà obtenues pour S_3Me_2 et O_2SMe_2 . De même, les moments magnétiques déduits de ces données se rapprochent des valeurs expérimentales des ions $^{+++}$ établies par Van Vleck:

S Me	La	Ce	Pr	Nd	Sm
trouvé pour μ		2,23	3,17	3,49	3,42
ions $^{+++}$ (Van Vleck)	0,00	2,56	3,62	3,68	1,55

$S Sm$ présente encore une valeur très différente. Sa susceptibilité est nettement plus élevée que celle de S_3Sm_2 . Elle est assez voisine de celle attribuée par Selwood (36), à l'ion Sm^{++} : 5480×10^{-6} . Il résulte de ces observations que $S Sm$ est un dérivé de samarium divalent. On observe que la susceptibilité de Sm^{++} est pratiquement égale à celle de l'ion Eu^{+++} . Cela entraîne pour Sm^{++} une distribution électronique particulière. En effet, la configuration électronique de Eu^{+++} est :



On pourrait supposer que celle de Sm^{++} s'en distingue par la présence d'un électron supplémentaire sur la couche 5 d. Cependant, l'identité des propriétés magnétiques de Eu^{+++} et de Sm^{++} entraîne une similitude de la structure électronique et l'on doit admettre que l'électron 5 d passe sur la couche 4 f ; ce passage est rendu possible par le fait que le niveau d'énergie de ces 2 couches est pratiquement identique.

Les déterminations physiques précédentes concordent pour affirmer que le samarium existe à l'état d'ion bivalent. En conséquence, nous pouvons donner la valeur du rayon ionique de Sm^{++} : 1,10 Å. De plus, S Sm ne doit pas être considéré comme un sous-sulfure ; il doit être simplement désigné comme un sel métallique ordinaire, par un chiffre indiquant la valence du métal, soit sulfure de samarium II.

Les autres sulfures S Me sont, au contraire, de véritables sous-sulfures ; ils sont constitués d'ions S^{--} et Me^{+++} , et présentent, en conséquence, une structure à liaison métallique.

Pour assurer la neutralité électrique de l'ensemble, il est nécessaire d'envisager la présence d'un électron libre dans le réseau. Cela entraîne d'une part l'éclat métallique, constaté sur tous les sulfures S Me, à l'exception de S Sm, et, d'autre part, la conductibilité électrique. Nous avons tenté d'effectuer des mesures de résistivité, sur des échantillons de poudres comprimées. Les résultats inconstants, vu la compression insuffisante des produits à 150 Kg/cm², n'ont donné que des indications relatives, mais nous ont permis, toutefois, de vérifier que ces composés sont conducteurs.

Le caractère dominant de ces sulfures est leur remarquable stabilité à haute température. Le graphite réagit cependant, au voisinage du point de fusion, entraînant une transformation partielle en S_4Me_3 et carbure. Le sulfure de samarium S Sm se conduit, ici encore, d'une façon spéciale : quelle que soit la nacelle employée, il distille en totalité, sans carburation et se transforme en S_4Sm_3 . Au point de vue chimique, les sulfures S Me sont rapidement attaqués par les acides minéraux, même dilués. Ils sont

stables à l'air, jusqu'à 300°, mais aux températures supérieures, l'examen aux rayons X révèle une oxydation partielle en un mélange d'oxyde et d'oxysulfure. L'eau oxygénée agit sur tous ces produits. Le permanganate de potassium en solution diluée et l'eau iodée ne se décolorent qu'avec le sulfure de samarium II. Ceci est à rapprocher de la présence dans ce composé, du métal avec sa valence la plus faible.

Chapitre VIII

SULFURES $S_4 Me_3$

Dans un précédent chapitre, nous avons signalé que Zachariasen (8) avait envisagé l'existence du composé S_4Ce_3 , pour expliquer la structure de S_3Ce_2 . Ces deux corps possèdent le même spectre de rayons X, ce qui entraîne l'identité des formes cristallines, et ils appartiennent au type cristallographique P_4Th_3 , où 4 molécules sont contenues dans la maille cubique élémentaire. On connaît ainsi la structure de S_4Ce_3 , où figurent 16 soufre et 12 cérium par maille, et on en déduit celle de S_3Ce_2 , en admettant que le réseau du soufre reste inchangé, tandis que la présence de lacunes pour le cérium permet d'assurer le rapport voulu entre les deux atomes. Il a été effectué au laboratoire, par MM. Picon et Flahaut (32), une série de travaux sur les sulfures S_4Me_3 , dans le but de préciser cette interprétation.

Les sulfures S_4Me_3 s'obtiennent en chauffant, pendant 2 heures, dans le vide, à 1600° , un mélange stoechiométrique de $S Me$ et S_3Me_2 . Rappelons aussi les modes de formation observés par Flahaut et Attal (16) : en faisant agir un excès d'aluminium pendant 6 heures entre 1100° et 1550° , S_3Ce_2 se décompose partiellement; le produit obtenu a une teneur en soufre de 23,34 pour 100 et une densité égale à 5,48. En outre, un mélange: $4 S_3Ce_2 + O_2Ce$ chauffé en présence de 15 pour 100 d'aluminium à 1350° , puis à 1600° conduit à la formule S_4Ce_3 . On obtient encore S_4Sm_3 , en soumettant S_3Sm_2 à 1800° dans le vide pendant 30 minutes, ou par chauffage de $O_2S Sm_2$ au-dessus de 1650° , en présence de graphite.

Nous reproduisons ici le tableau (tableau X) publié par MM. PICON et FLAHAUT (32). L'yttrium ne fournit pas de composé S_4Y_3 mais un dérivé S_7Y_5 .

TABLEAU X

S_4Me_3	La	Ce	Pr	Nd	Sm	
soudure	noir bleuté	noir bleuté	noir bleuté	noir bleuté	noir	
Paramètre en Å réel, de la maille cubique type P_4Th_3 avec 4 molécules						
trouvé	8,730	8,626	8,599	8,524	8,556	
pour S_3Me_2Y	8,731	8,630	8,592	8,527	8,448	
Densité (théorique	5,44	5,67	5,77	6,02	6,14	
)trouvée d_4°	5,34	5,51	5,57	5,91	6,11	
densité théorique						
pour S_3Me_2Y	4,98	5,18	5,27	5,50	5,83	
Composition:						
S %	{ théorie....	23,53	23,38	23,27	22,86	22,13
	{ trouvé.....	23,51	23,72	23,25	22,87	22,16
Métal %	{ théorie....	76,47	76,62	76,73	77,14	77,87
	{ trouvé.....	76,25	76,25	76,91	77,34	78,35
Susceptibilité par atome gramme, $\chi_a \cdot 10^{-6}$ C.G.S. à 20° C						
pour S_4Me_3	+ 27,2	2125	4740	4850	2350	
S_3Me_2Y	- 27,1	2132	4770	4920	1020	
Résistivité électrique (compression à 150 kg/cm ²) :						
ρ (Ω/cm)	0,24	0,58	-	1,2	66,4	

Les valeurs des susceptibilités obtenues pour les sulfures de lanthane, cérium, néodyme et praséodymes sont identiques, aux erreurs d'expérience près, à celles des composés S_3Me_2 correspondants. Ceci montre que les métaux sont toujours à l'état d'ions trivalents. Cette structure particulière doit faire considérer ces corps comme des sous-sulfures. Le soufre existant à l'état d'ion divalent, il est nécessaire, pour assurer la neutralité de l'édifice cristallin, d'envisager la présence d'un électron libre pour chaque molécule S_4Ce_3 . Ces électrons sont responsables de la conductibilité électrique de ces sulfures.

Dans le cas du samarium, on observe des valeurs différentes pour la susceptibilité quand on passe de S_3Sm_2 : 1020, à S_4Sm_3 : 2350, puis à $S Sm$: 5070. Ces variations démontrent que la valence de l'ion n'est pas constante. On a des ions Sm^{++} dans SSm et des ions Sm^{+++} , dans S_3Sm_2 . En tenant compte des susceptibilités de ces deux ions dans leurs dérivés respectifs, on peut calculer la valeur qui correspond à un sulfure S_3Sm_2-SSm , où coexistent deux ions trivalents et un ion bivalent.

$$\begin{array}{rcl}
 2 \text{ Sm}^{+++} & 2 \times 1020 & = 2040 \\
 1 \text{ Sm}^{++} & & 5070 \\
 \hline
 3 \text{ ions Sm} & & 7110
 \end{array}$$

soit $\frac{7110}{3} = 2337$ pour la susceptibilité atomique χ_a . La concordance de ce dernier chiffre avec la valeur 2350, mesurée pour S_4Sm_3 , permet de penser que ce composé est un sulfure salin, sans électron libre.

Nous avons aussi observé que S_4Sm_3 est beaucoup moins conducteur que les autres sulfures S_4Me_3 . La faible conductibilité mesurée est analogue à celle des composés tels que O_4Fe_3 , où il existe des ions métalliques de valences différentes. Elle s'explique par le

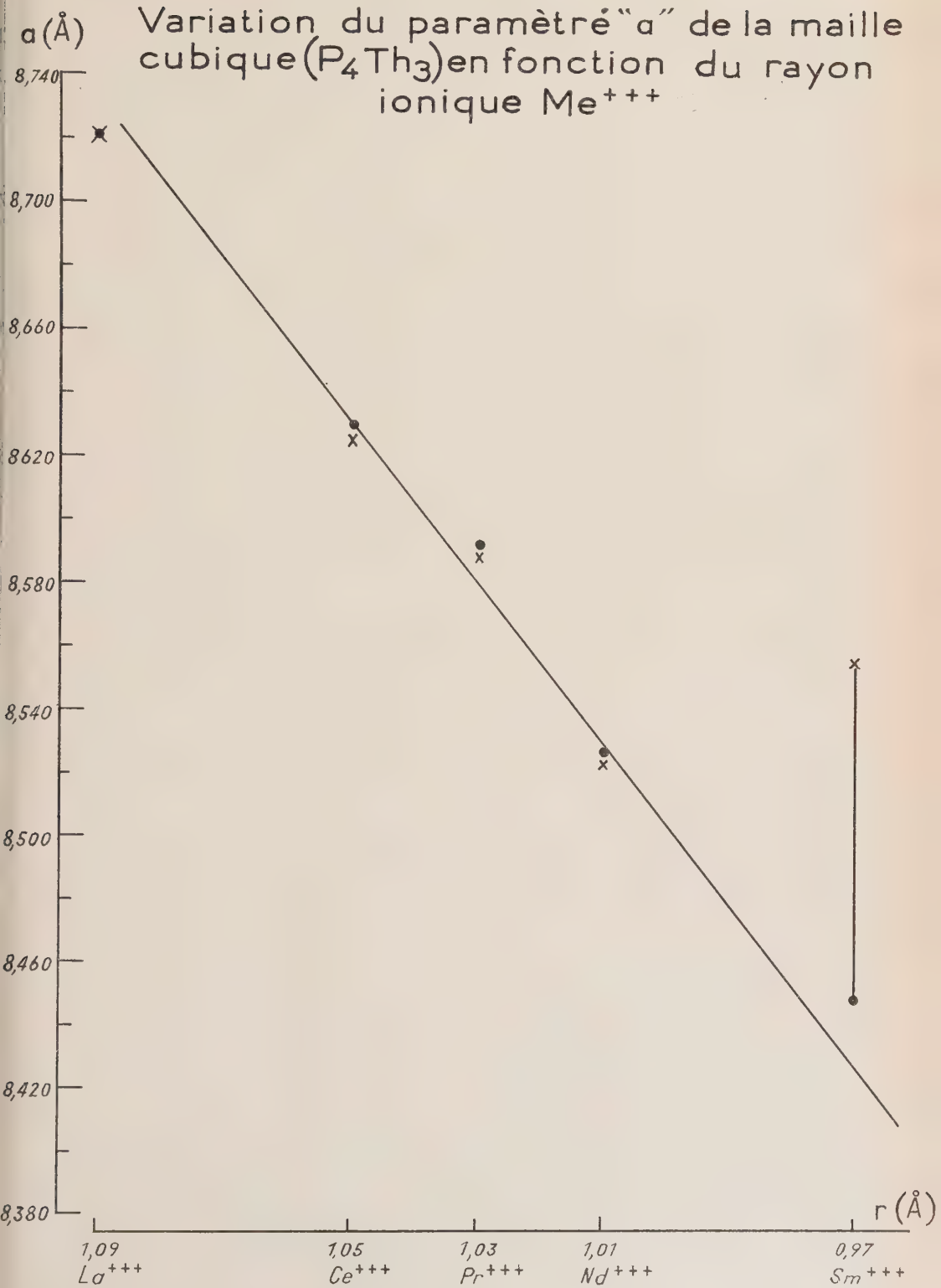
passage possible d'un électron d'un ion Me^{++} sur un ion Me^{+++} , immédiatement voisin; le premier passe à la valence 3, et le second à la valence 2. Le même phénomène se produit de proche en proche, et un électron peut ainsi passer d'une extrémité d'un cristal à l'autre. Le composé entre dans la catégorie des semi-conducteurs.

Lorsqu'on passe des sulfures S_4Me_3 aux S_3Me_2 , les variations des paramètres cristallins ne sont pas décelables dans le cas du lanthane (figure 7). Elles sont de $\frac{1}{3000}$ e pour le cérium, le praséodyme et le néodyme. Ces différences sont trop faibles pour permettre de vérifier l'existence de variations continues entre ces deux séries de composés. Avec le samarium, le paramètre varie de 8,448 Å, avec S_3Sm_2 , à 8,556 Å, pour S_4Sm_3 . Nous avons constaté que des compositions intermédiaires entre ces deux formules, donnent des paramètres différents, qui se situent régulièrement entre les deux valeurs indiquées; par exemple, pour un mélange équimoléculaire des deux sulfures, on a mesuré 8,500 Å. La valeur théorique calculée, en admettant une variation linéaire en fonction de la composition (Loi de Vegard) est : 8,502 Å. On peut donc considérer que les sulfures S_4Me_3 se transforment progressivement en S_3Me_2 , par apparition de lacunes dans le réseau des cations.

Les valeurs des densités théoriques calculées conformément à cette hypothèse sont très voisines de celles trouvées expérimentalement pour les dérivés S_4Me_3 . Avec les sulfures S_3Me_2 , la correspondance est remarquable et confirme la structure avec $\frac{16}{3}$ de molécule par maille, soit $\frac{32}{3}$ cations sur les 12 sites possibles du réseau. Il est évidemment nécessaire de supposer que les lacunes sont réparties au hasard sur ces 12 places, afin de ne pas entraîner de modifications dans les intensités des raies du diagramme de poudre. Une répétition périodique des cations et, par suite des lacunes sur le réseau, entraînerait des différences d'intensité dans les raies présentes, et même l'apparition de raies nouvelles.

— Figure 7 —

$S_3Me_2 \bullet$ — $S_4Me_3 \times$



On connaît de nombreux composés, qui présentent au voisinage de la composition stoechiométrique, une variation continue de composition. Ainsi, le sulfure de fer $S_{1,13}Fe$, présente une variation jusqu'à la teneur $S_{1,13}Fe$ par apparition de lacunes dans le réseau des cations. Mais les différences observées sont d'étendues très restreintes et n'atteignent généralement pas une autre formule définie. On ne connaît jusqu'ici qu'un seul cas, où l'on passe par une suite continue, d'un composé à un autre. Il s'agit de la magnétite O_4Fe_3 , cubique, du type spinelle, qui, par oxydation à l'air, donne O_3Fe_2Y , de structure identique, et possédant un réseau de cations lacunaire. Les sulfures de samarium constitue donc un second exemple de ce phénomène. Pour les autres sulfures de lanthane, cérium, praséodyme et néodyme, il faut faire intervenir l'existence d'électrons libres pour les composés S_4Me_3 , afin que les molécules gardent leur neutralité, malgré la persistance de la trivalence des cations. A partir de ces composés S_4Me_3 , la formation de lacunes de métal aboutit expérimentalement et logiquement, après la disparition des électrons libres, aux sulfures S_3Me_2 , qui correspondent à la trivalence constante des cations.

Vis-à-vis de la chaleur, ces corps sont réfractaires et l'on constate leur faible dissociation avec formation de sous-sulfure, après une chauffe de 2 h. dans le vide à 1800° . Sur le graphite, on observe une très faible carburation à la même température. En opérant sur le carbure de titane, CTi , on évite la carburation, les produits se volatilisent rapidement dans le vide, sans fondre, à des températures voisines de 2100° . S_4Sm_3 est, par contre, beaucoup plus volatil que les autres. Il distille à 1600° , sans se carburer, même au contact du graphite. Ces sulfures sont attaqués plus facilement par les acides minéraux que les composés S_3Me_2 ou SMe . L'acide acétique dilué fait de même.

Leur oxydation par l'air est un peu moins facile que celles des autres sulfures S_3Me_2 , SMe et S_2Me . Elle est très lente à 500° . A 600° , on obtient un sulfate basique $SO_4(OMe)_2$. Dans le cas du lanthane, elle est encore extrêmement lente à cette dernière température. Avec O_2H_2 , on obtient une oxydation en sulfate.

CHAPITRE IX

PROPRIÉTÉS RÉFRACTAIRES DES SULFURES DES TERRES RARES CÉRIQUES

Tous les composés que nous avons décrits dans ce travail ont des points de fusion particulièrement élevés. Il était intéressant de tenter de déterminer les limites de leurs caractères réfractaires et d'envisager la possibilité de leur utilisation comme matériaux pour la fabrication de creusets ou de brasques.

Nous n'étudierons pas ici les polysulfures qui se dissocient à température peu élevée, les sulfures $S_3Me_2 \alpha$, qui ne sont stables qu'au-dessous de 900° , et les sulfures $S_3Me_2 \beta$ qui se transforment généralement à plus haute température en γ .

Les propriétés réfractaires d'une substance peuvent être considérées sous deux aspects différents. Dans un premier cas, n'interviennent que les constantes physiques caractéristiques du composé pur : point de fusion, tension de vapeur, tension de dissociation, résistance au choc thermique, conductibilité thermique. Dans le second cas, on considère les propriétés réfractaires relativement à une autre substance qui, lorsqu'elle est à son contact, peut intervenir chimiquement; c'est le cas normal de l'utilisation des réfractaires, par exemple lors de la fusion des métaux dans des creusets.

L'intervention de ces réactions chimiques propres à chaque substance étudiée, va toujours dans le sens d'une chute des propriétés réfractaires. Remarquons, qu'il est difficile, expérimentalement, de s'affranchir complètement de cette action chimique, et que l'on ne peut que la limiter au maximum en opérant en présence de matériaux dont on est sûr qu'ils ne réagissent que de façon négligeable dans le domaine de température considéré. Les oxysulfures de terres cériques illustrent cette distinction. Ce sont des composés particulièrement réfractaires, à points de fusion très élevés. Cependant, l'oxygène qu'ils contiennent se

combine, soit avec le graphite, quand ce dernier constitue le support, soit avec les métaux fondus, si l'oxysulfure est utilisé comme creuset.

De même, avec les sulfures, nos premières déterminations de point de fusion et de volatilisation ayant été réalisées sur le graphite, nous étions constamment gênés par des phénomènes de carburation, qui faussaient les résultats obtenus. En reprenant ces expériences avec des supports en différents carbures réfractaires, CTi , CZr et CTa , nous n'avons plus observé de carburation, (sauf dans le cas des dérivés de l'Yttrium) et les résultats obtenus deviennent très différents. La réactivité chimique du réfractaire sur une substance est accrue par toutes les modifications qui les amènent en contact intime.

C'est ainsi que l'on doit considérer le mouillage et la tension de vapeur. Pour le premier, on peut penser que les sous-sulfures qui contiennent des électrons libres et présentent un caractère métallique seront mouillés plus facilement par les métaux et constituent de mauvais réfractaires pour ceux-ci. Théoriquement, il conviendrait mieux pour les composés non métalliques.

Toutes nos déterminations sont faites dans le vide. La plupart des sulfures étudiés possèdent une tension de vapeur non négligeable à la température de fusion, et, il nous a été parfois impossible d'observer cette fusion, par suite de leur vaporisation rapide. Ces expériences indiquent alors une possibilité de réactivité chimique, par l'intermédiaire de la substance vaporisée. En ce qui concerne les points de fusion, on observe une nette augmentation, en passant des S_3Me_2 aux S_4Me_3 , puis aux SMe . Ces derniers ne fondent qu'au delà de 2200° , à l'exception de SSm , qui, comme nous l'avons vu, possède une structure ionique, et fond à 1800° (Voir tableau XI et XII).

Nous avons effectué des essais avec divers mélanges des sulfures de lanthane et de cérium, en variant les proportions (Tableau XIII). La température de fusion est inférieure à celle de chaque composé pris séparément. De plus, l'examen aux rayons X révèle une variation continue des paramètres, en accord avec la loi de Vegard.

FUSIONS INSTANTANÉES SUR CTI dans UN VIDE DE 1/2500 mm de Mercure

	<u>Sous-Sulfures</u>			<u>S Me</u>		
	SY	SLa	SCe	SPr	SNd	SSm
Température	2 100°	2200°	2200°	2230°	2250°	1800°
Pas de fusion, pas de carburation sauf pour SY						
volatilisation	50 %	60%	9 %	30 %	6 %	50 %
	<u>Sous-sulfures</u>			<u>S₄Me₃</u>	<u>et S₇Y₅</u>	
	S ₇ Y ₅	S ₄ La ₃	S ₄ Ce ₃	S ₄ Pr ₃	S ₄ Nd ₃	S ₄ Sm ₃
Température	1 630°	2100°	2100°	2100°	2040°	1800°
Fondus, non carburés						
volatilisation et dissociation	10 %	8%	8 %	6,5 % (doré)	15 % (SNd)	17 %
Par une élévation de température de 1° par seconde, S ₄ Ce ₃ se volatilise à 35 %						

	<u>Sulfures</u>			<u>S₃Me₂Y</u>		
	S ₃ Y ₂	S ₃ La ₂	S ₃ Ce ₂	S ₃ Pr ₂	S ₃ Nd ₂	S ₃ Sm ₂
Température	1 600°	2080°	2060°	1795°	2010°	1780°
	Fondus, non carburés					
volatilisation	nulle	10 %	nulle	nulle	14 %	23 %

Les sulfures β fondent à 1915° pour le Lanthane, 1750 avec le cérium et 1775° pour le praséodyme avec de faibles volatilisations, (8,1 et 3 %)

	<u>Oxysulfures</u> O_2SMe_2					
	O_2SY_2	O_2SLa_2	O_2SCe_2	O_2SPr_2	O_2SNd_2	$O_2S Sm_2$
température	2220°	2080°	2030°	2020°	2070°	2150°

On observe une transformation partielle en sous-sulfure sans carburation. Pas de fusion avant l'attaque. Volatilisation complète avec O₂SY₂.

2170° sur creuset en carbure de tantale et de zirconium

TABLEAU XI

Y
1500°
dissocie en S
et S_3Y_2

Sm
1940°

Nd
1940°

Pr
1650°
donne $S_3Pr_2\beta$

Ce
1950°

La
1940°

S_3Me_2Y
Ne mouille pas, ne se carbure
pas, ne se volatilise pas

1940°
(reste β)

2060°

1980°

1900°

2100°

> 2100°

S_4Me_3
Adhère légèrement, ne se carbure
pas

2040°

2140°

1900°

2100°

> 2100°

SMe
Mouille le creuset, se dissocie
en S_4Me_3 , se carbure

2220°
disparaît
entièrement

donne
 S_4Sm_3
1980°

1990°

1960°

1950°

1940°

O_2SMe_2
Mouille le creuset, se carbure

TABLEAU XII - FUSION SUR LE GRAPHITE

Py

Mélanges

S_3La_2 + S_3Ce_2

1		1820°		noir, n'adhère pas à la nacelle
"		1850°		boule noire qui adhère légèrement
2		1710°		boule noire
1		1780°		boule noire brillante

TABLEAU XIII - ESSAIS DE FUSION DES MÉLANGES

Les points de fusion des mélanges, étant inférieurs à ceux des composés purs, cela exclut la possibilité de préparer des matériaux réfractaires par sulfuration des mélanges d'oxydes de terres rares, ce qui aurait permis d'éviter les séparations laborieuses des éléments.

Nous avons poursuivi l'étude de la stabilité des sous-sulfures SMe , par des essais de vaporisation dans le vide. Dans ce but, nous avons utilisé un appareil distillatoire constitué d'un creuset, prolongé par une cheminée fendue longitudinalement. Cet appareil en graphite est brasqué intérieurement avec du carbure de titane CTi. La durée de l'expérience est de 30 minutes (Tableau XIV).

Tableau XIV - Essais de vaporisation.

S La	S Ce	S Nd
à 2000°	à 2000°	à 2000°
volatilisation de traces.	volatilisation de traces.	volatilisé à 9,2%
à 2000°	à 2100°	
volatilisation nette, mais faible	volatilisé à 10%	

Signalons que SLa et SNd contenaient des traces de S_4Me_3 , mais après le chauffage à 2000°, on ne trouve plus de S_4La_3 , tandis que la proportion de S_4Nd_3 n'a pas varié.

La stabilité remarquable de ces composés nous a incitée à confectionner des creusets en sous-sulfures, selon la méthode de préparation indiquée au chapitre II, pour le carbure de titane, et à effectuer des essais de fusion du titane et du vanadium.

Déjà, Flahaut et Attal (16) avaient entrepris des travaux semblables avec les mêmes métaux, le chrome et le silicium.

Nous résumons nos expériences dans le tableau XV.

TABEAU XV

Sur S_2La	fond à 1750° - mouille le creuset - spectres : hexagonal et cubique.
" $\text{S}_3\text{La}_2+\text{S}_4\text{La}_3$	point de fusion < 1720° - bien fondu - mouille le creuset - spectres : hexagonal et cubique (surtout Hex.) gris métallique en surface, jaune à l'intérieur.
" S_4La_3	à 1840°, titane mal fondu - spectres : hexagonal et cubique (surtout cub.)
" S_2Ce	fond à 1700° - mouille tout le creuset - spectres : hexagonal et cubique.
" $\text{S}_4\text{Ce}_3+\text{S}_3\text{Ce}_2$	à 1750°, mal fondu, spectre cubique.
" S_4Ce_3	à 1800°, pas fondu - gris métallique en surface. spectres : cubique et hexagonal (surtout cub.)

Fusion du titane dans les creusets en sous-sulfures.

Sur S_2Ce fond à 1860°, ne mouille pas le creuset - Ce métal ne se transforme pas, le creuset ne paraît pas attaqué.

Fusion du Vanadium dans un creuset.

Le diagramme de rayons X du titane fondu montre généralement la présence de spectre hexagonal de la matière première, ainsi que celui d'un autre corps cubique, du type ClNa. Les paramètres sont légèrement différents de ceux du produit de départ, ce qui indique l'existence d'une solution solide : a passe de 2,92 à 2,97 Å et c de 4,68 à 4,77 Å; de même, le spectre cubique présente des modifications de paramètres : a varie de 4,26 à 4,29 Å. Sa nature n'a pu être identifiée avec certitude. Nous avons pensé à la présence d'impuretés combinées au titane : azote, oxygène, carbone ou soufre; les deux premières se rencontrent fréquemment dans le titane commercial, mais n'ont pas été retrouvées dans le produit pur que nous avons utilisé, quant aux deux autres elles pourraient provenir de notre manipulation. Le nitrure NTi (39) possède un spectre du type ClNa, avec un paramètre $a = 4,23_4$ Å, qui peut atteindre 4,21 $_3$ Å pour la composition N $_{0,42}$ Ti. L'oxyde OTi présente aussi un phénomène analogue, mais avec des paramètres plus petits ($a = 4,17$ Å). Le carbure CTi (39) est le seul à posséder des dimensions cristallines en accord avec les valeurs que nous avons obtenues. Pour CTi, $a = 4,313$ Å, avec C $_{0,45}$ Ti, $a = 4,25$ Å. Enfin le soufre ne semble pas donner avec le titane de combinaisons du type décrit. Aucune précision ne figure à ce sujet, dans la bibliographie. Cependant, la présence de carbure ne paraît pas pouvoir être envisagée, car les essais de fusion ont été réalisés dans des creusets en SCo ou SLs, en opérant dans un vide de $\frac{1}{2.500}$ mm Hg.

Nous n'avons pas étudié systématiquement les propriétés mécaniques de tous ces corps, mais nous avons constaté que les creusets préparés avec les sous-sulfures sont peu sensibles au choc thermique. En effet, nous n'avons jamais observé de brisures ni de fêlures, même après des chauffages successifs, suivis de refroidissement rapide. Cependant, la porosité de nos creusets est notable, ce qui est normal, vu la faible compression des poudres, lors de la confection des appareils.

CHAPITRE X

SPECTRES DE RAYONS X

Nous avons reproduit dans les tableaux suivants la lecture et l'interprétation des diagrammes de poudres des composés du néodyme. Les autres terres rares cériques possèdent des spectres de types analogues.

Nous avons utilisé une chambre de rayons X de 240 mm de circonférence, et le rayonnement $K\alpha$ du cuivre.

Intensités	2 θ mm	d K X	indices
F	34.1	3.4729	211
FF	44.1	2.7005	310
mF	52.6	2.2775	321
m	63.6	1.9011	420
mf	66.9	1.8129	332
ff	70.0	1.7380	422
m	73.1	1.6696	431 - 510
ff	79.1	1.5532	521
FF	90.3	1.3796	611 - 532
ff	92.7	1.3482	620
f	95.5	1.3137	541
ff	108.3	1.1809	640
F	110.9	1.1581	633 - 721

cubique, type S_3Se_2Y

$a = 8,527 \text{ \AA}$

TABLEAU A S_3Nd_2Y

TABLEAU B $S_3Nd_2\beta$

Intensités	2θ mm	d K X
F	33.7	3.513
F	34.5	3.433
ff	35.7	3.320
ff	37.5	3.164
m	44.4	2.683
m	45.5	2.620
mF	46.3	2.576
mf	47.8	2.498
mf	50.9	2.351
f	52.7	2.273
ff	54.3	2.209
f	61.7	1.956
ff	63.5	1.904
F	65.7	1.844
mf	66.5	1.823
mf	67.5	1.798
mF	68.7	1.769
m	73.1	1.670
m	90.1	1.382

Structure
non connue

TABLEAU C $S_3Nd_2\alpha$

Intensités	2ℓ mm	d KX
ff	27.8	4.248
"	30.3	3.902
"	31.7	3.732
"	32.6	3.630
FF	34.3	3.453
m	36.2	3.275
f	41.4	2.872
f	44.4	2.683
F	46.4	2.571
mf	48.6	2.458
mf	49.4	2.419
f	51.3	2.333
f	53.6	2.237
mf	57.6	2.088
ff	58.9	2.044
ff	59.9	2.012
f	64.4	1.879
ff	66.8	1.816
ff	69.9	1.740
f	74.0	1.651
FF	92.8	1.347

Structure
non connue

TABLEAU D S_2Na

2ℓ mm	d K X	indices
29.5	4.006	200
33.1	3.576	210
36.3	3.266	211
42.1	2.825	220
44.6	2.671	300 - 221
51.8	2.311	222
54.0	2.221	320
60.2	2.002	400
62.2	1.941	410 - 322
67.7	1.793	420
69.5	1.7495	421
74.8	1.635	422
76.4	1.603	500 - 430
78.1	1.571	510 - 431
82.9	1.4887	520 - 432
87.6	1.417	440
89.0	1.397	522 - 441
93.7	1.3356	600 - 442
95.1	1.3185	610
96.5	1.3019	611 - 532
99.4	1.269	620
101.0	1.252	621 - 540 - 443
105.3	1.209	622
106.7	1.1965	630 - 542
112.3	1.1463	700 - 632
118.0	1.1016	720 - 641

Structure cubique type S_2Ge .

$$a = 8.637 \text{ \AA}$$

TABLEAU E $O_2S Na_2$

Intensités	2 mm	d K X	indices
mf	35	3.385	100
F	39	3.044	101
m	49.8	2.401	102
mF	61.4	1.965	110
mF	64.4	1.879	111 - 103
m	71.6	1.702	200 - 112
m	73.8	1.655	201
mf	80.9	1.522	202
mf	83.3	1.4823	113
mf	91.7	1.3610	203
f	98.1	1.2836	114
F	99.7	1.2659	211 - 105
ff	100.5	1.2574	
m	105.8	1.2040	212
f	113.5	1.1364	300
m	115.6	1.1198	213-301-115
f	121.3	1.0780	302
f	122.3	1.0711	106
f	123.7	1.054	205
f	129.5	1.0254	214
f	131.1	1.0160	303
ff	136.9	0.98469	220

Hexagonal, type $O_2S Ce_2$

à partir des raies 300 et 220 , on déduit $a = 3,94 \text{ \AA}$.
 L'utilisation des abaques de Hull de grands formats ,
 permet de déterminer le rapport $\frac{c}{a} = 1.718$, d'où l'on
 tire la valeur du paramètre $c = 6.77 \text{ \AA}$.

TABLEAU F Snd

Intensités	2θ mm	d K X	indices
F	31.1	3.284	111
FF	41.9	2.838	200
FF	59.9	2.012	220
F	71.0	1.715	311
m	74.0	1.643	222
f	87.2	1.423	400
f	96.1	1.307	331
m	98.4	1.280	420
m	110.3	1.163	422
f	118.7	1.096	511 - 333
ff	132.9	1.006	440
ff	141.1	0.9636	531
f	144.3	0.9487	600 - 442
ff	156.3	0.9005	620

cubique, type Cl Na

$$a = 5,701 \text{ \AA}$$

CONCLUSIONS

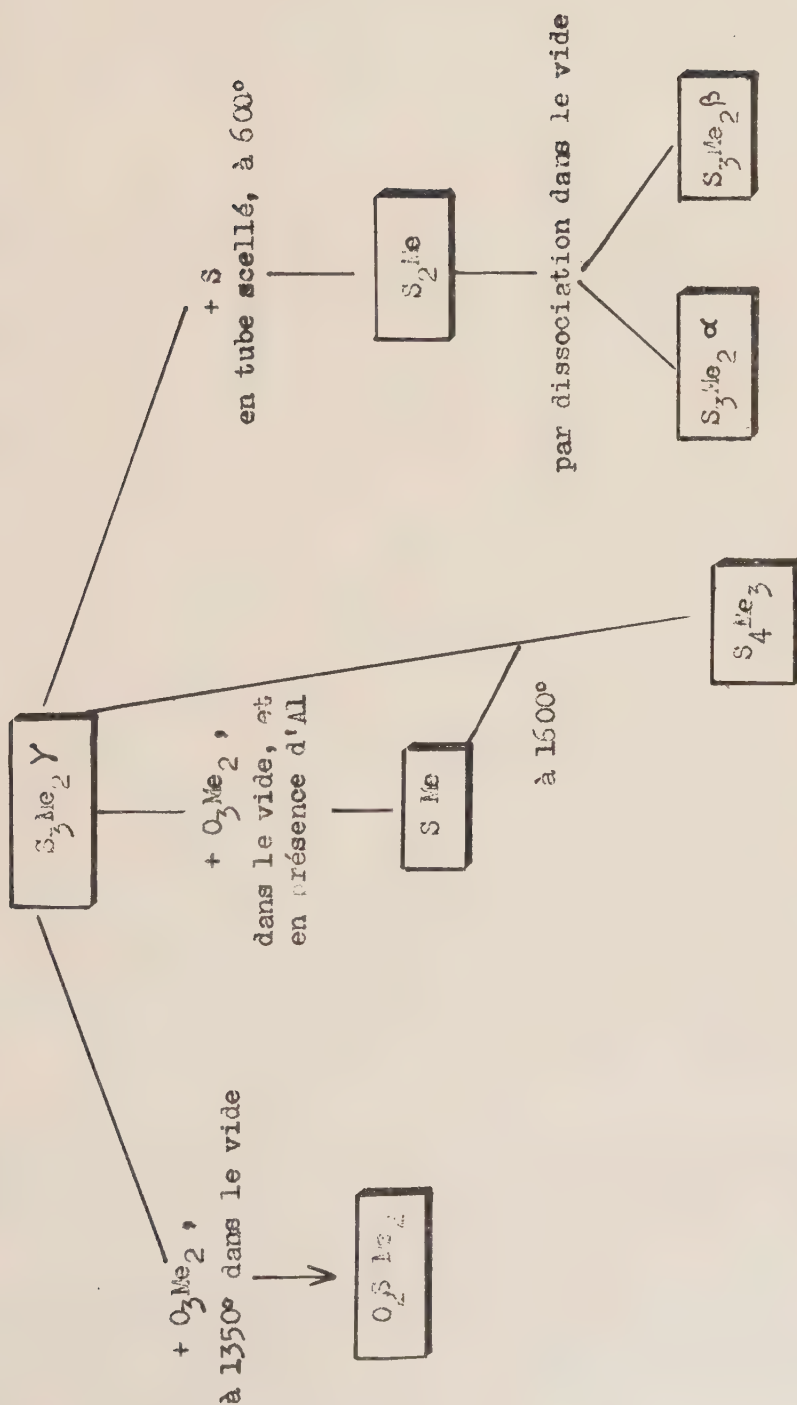
Alors que Mademoiselle GUITTARD a réalisé dans sa thèse de doctorat la préparation et l'identification des dérivés sulfurés de l'yttrium et du cérium, nous avons poursuivi, dans un but similaire, l'étude des sulfures et oxysulfures de lanthane, praséodyme, néodyme et samarium.

Nous avons décrit les propriétés de 26 composés différents, dont 8 seulement étaient connus ou signalés jusqu'ici. Pour chacun des éléments considérés, nous avons préparé l'oxysulfure $O_2S Me_2$, le polysulfure $S_2 Me$, 3 formes de sulfure $S_3 Me_2$: α , β , γ et les sous-sulfures $S Me$ et $S_4 Me_3$.

Pour l'obtention de ces composés et l'étude de leurs propriétés thermiques, nous avons eu recours à la technique des hautes températures.

Nous les avons identifiés par voie analytique, cristallographique, densimétrique et magnétique. Le point de départ de toutes nos préparations est le sulfure $S_3 Me_2 \gamma$ obtenu par action de l'hydrogène sulfuré sur l'oxyde à haute température. Nous résumons nos procédés de préparation dans le tableau XVI.

TABEAU XVI



L'étude cristallographique a été effectuée à l'aide des diagrammes de poudres selon la méthode de Debye-Scherrer. Elle montre que tous les composés de même formule sont isomorphes et possèdent le même type cristallin que le dérivé correspondant du cérium. Les paramètres décroissent régulièrement du lanthane au samarium, en accord avec la diminution des rayons ioniques, désignée par "contraction lanthanidique".

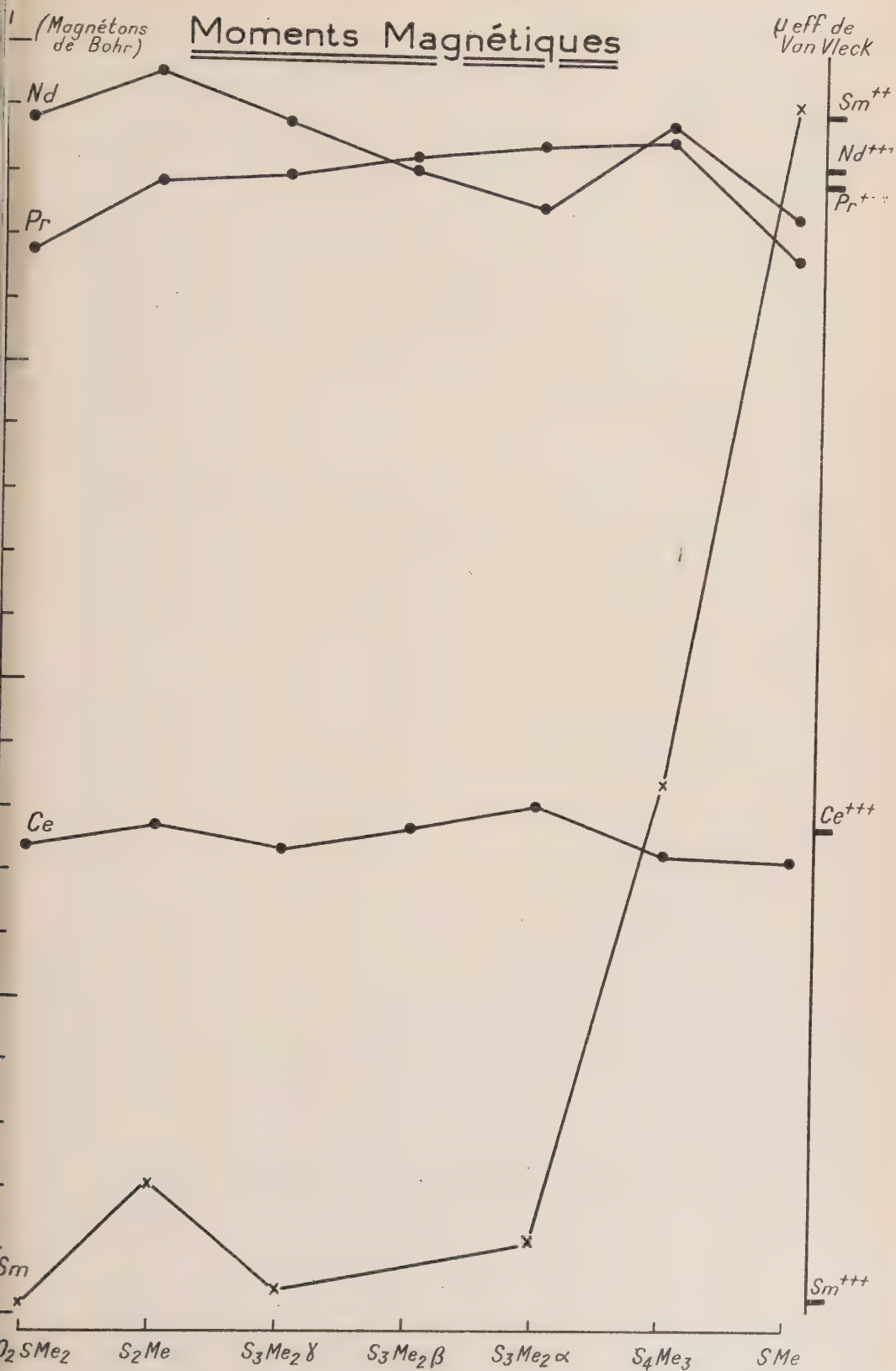
La figure 8 donne les valeurs des moments magnétiques des composés préparés et permet de comparer les résultats obtenus. On remarque que pour le cérium, le néodyme et le praséodyme, les valeurs sont sensiblement constantes et voisines des valeurs théoriques correspondant à l'ion trivalent. Pour le samarium, on constate une augmentation considérable de la susceptibilité pour S_4Sm_3 et SSm , ce qui indique la bivalence du métal. Il en résulte que tous les composés S_2Me sont de véritables polysulfures, et que les S_4Me_3 et SMe de lanthane, praséodyme et néodyme sont des sous-sulfures. Cela entraîne pour ces derniers, un caractère métallique, manifesté par l'éclat et la conductibilité électrique.

L'existence des ions bivalents chez le samarium, entraîne une certaine originalité dans les propriétés physiques et chimiques de ses dérivés. Ainsi, SSm et S_4Sm_3 sont nettement moins réfractaires que les sous-sulfures, des autres terres rares cériques et possèdent des paramètres cristallins nettement plus élevés. A partir de ces derniers, nous avons pu obtenir la valeur du rayon ionique du samarium divalent : $r = 1,10 \text{ \AA}$. Le même calcul effectué avec les sous-sulfures nous a conduit aux rayons ioniques des ions trivalents, en parfait accord avec les données actuelles de la littérature.

Les densités calculées à partir des dimensions cristallines concordent avec nos déterminations expérimentales. On observe une variation régulière en fonction du rayon ionique, à l'exception des dérivés SSm et S_4Sm_3 .

Nous avons consacré une grande partie de notre travail à l'étude du comportement de tous ces sulfures aux températures élevées.

— Figure 8 —



Tous ont des points de fusion voisins ou supérieurs à 2.000° ; ils vont croissant des $S_3Me_2 \gamma$ aux sous-sulfures S_4Me_3 et SMe . Au voisinage de leur point de fusion, les sulfures γ se dissocient partiellement pour donner les sous-sulfures. Leur volatilisation dans le vide est très faible, ainsi que le prouvent les essais à 2000° , avec les dérivés SMe , dans un appareil en carbure de titane. Le graphite transforme partiellement ces composés en carbures à température élevée. Chez tous, sauf avec les sulfures de samarium, on constate une faible carburation à partir de 1750° . C'est dans le but de supprimer cette action que nous avons utilisé, pour les températures les plus hautes, des appareils en carbure de titane.

Pour illustrer les propriétés réfractaires remarquables de ces corps et en particulier des sous-sulfures, nous avons confectionné, à partir de ceux-ci, des petits creusets, dans lesquels nous avons effectué des essais de fusion de divers métaux. Les creusets sont intacts après l'expérience et leurs spectres ne montrent pas de changement, les produits fondus ne paraissant pas sulfurés.

Tous les dérivés décrits sont solubles dans les acides dilués, mais ils peuvent se différencier par leur dissolution dans l'acide acétique à $\frac{1}{10}$ ème, immédiate et très rapide avec les S_4Me_3 , un peu moins vive avec les S_3Me_2 et les SMe , excessivement lente avec les oxysulfures O_2SMe_2 .

Vis-à-vis de l'air, ce sont les sulfures S_4Me_3 qui sont les plus stables; les sous-sulfures SMe sont les plus sensibles à l'oxydation et, cela est dû sans doute, à leur structure et à leurs liaisons insaturées. Nous avons étudié l'action de l'aluminium dans le vide, sur $S_3La_2 \gamma$, qui, de même que $S_3Ce_2 \gamma$, conduit à température élevée, au composé S_4Me_3 , moins riche en soufre. Le même métal réduit les oxysulfures avec formation de sous-sulfure SMe ; en effet, ici, l'oxygène seul est déplacé à l'état d'oxyde d'aluminium.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 Melle GUITTARD - Thèse - Faculté de Pharmacie de PARIS-1957
- 2 MOSANDER - Pogg. Ann. 11 - 412 - 1927 -
- 3 BILTZ - Ber. 41 - 3341 - 1908 -
- 4 " - Z. Anorg. Chem. 71 - 427 - 1911 -
- 5 EASTMAN - BREWER - BROMLEY - GILLES - LOFGREN : J. Amer. Chem. Soc.
73 - 3896 - 1951 - " "
- 6 " " " 72 - 2248 - 1950 - " "
- 7 " " " 34 - 128 - 1951 - " "
- 8 ZACHARIASEN - Acta Cryst I - 265 - 1948 -
II - 57 - 1949 -
- 9 " " " II - 60 - 1949 -
- 10 " " " II - 291 - 1949 -
- 11 MUTHMANN ET STUTZEL - Ber. 32 - 3413 - 1899 -
- 12 DIDIER - C.R. 100 - 1461 - 1885 -
- 13 KLEMM - MEISEL ET VOGEL - Z. Anorg. Chem. 190 - 123-1930 -
- 14 PICON - Bull. Soc. Chim. (4). 49 - 703 - 1931 -
- 15 PICON ET COGNE (4) - Bull. Soc. Chim. 51 - 94 - 1932 -
- 16 FLAHAUT ET ATTAL - C.R. 238 - 682 - 1954 -
- 17 STERBA - Ann. Chem. Phys. (8) - 2 - 212 - 1904 -

- 18 FLAHAUT ET GUITTARD - C.R. 241 - 1775 - 1955 -
- 19 JANDELLI - Gazz. Chem. Ital. 85 - 881 - Août 1955 -
- 20 ERDMANN ET WIRTH - Lieb. Ann. 361 - 215 - 1908 -
- 21 KLEMM ET ROCKSTROTH - Anorg. Chem. 163 - 253 - 1927 -
- 22 MATIGNON - Ann. Chim. Phys. (8) 8 - 413 - 1906 -
- 23 MOISSAN - C.R. 131 - 924 - 1900 -
- 24 GOATES - GORDON ET FAUX - J. Amer. Chem. Soc. 74 - 835 - 1952 -
- 25 NOWACKI - Zeit. Krist. 99 - 339 - 1938 -
BECK et NOWACKI - Naturweiss - 26 - 495 - 1938 -
- 26 KLEMM et SENFF - Z. Anorg. Chem. 241 - 259 - 1939 -
- 27 ATTAL - Thèse - Faculté de Pharmacie de Paris - 1954 -
- 28 FLAHAUT - Ann. Chim. (12), 7 - 632 - 1952 -
- 29 HUND - Linienspektren und periodisches System der Elemente 1927 -
- 30 FLAHAUT ET GUITTARD - C.R. 242 - 1318 - 1956 -
- 31 " " " - C.R. 243 - 1419 - 1956 -
- 32 PICON ET FLAHAUT - C.R. 243 - 2074 - 1956 -
- 33 TEMPLETON ET DAUBEN - J. Amer. Chem. Soc. 76 - 5237 - 1954 -
- 34 JANDELLI ET BOTTI - Rend. Accad. Lincei - 26 - 233 - 1937 -
- 35 VAN VLECK - Electric and Magnetic Susceptibility Oxford 1932 -
- 36 SELWOOD - J. Amer. Chem. Soc. 56 - 2392 - 1934 -
- 37 KLEMM - Z. Anorg. Chem. 184 - 352 - 1929 -

- 38 NETTLETON ET SUGDEN - Proc. Roy. Soc. London - 173 -
313 - 1939 -
- 39 EHRLICH - Z. Anorg. Chem. 259 - 1 - 1949 -
- 40 TROMBE ET LORIERIS - C.R. 236 - 1567 - 1953 -
- 41 LORIERIS ET CARVINATI - C.R. 237 - 1328 - 1953 -
- 42 LORIERIS - C.R. - 240 - 1537 - 1955 -
- 43 ACHARD - C.R. 241 - 800 - 1955 -
- 44 TROMBE ET LORIERIS - C.R. 236 - 1670 - 1953 -
- 45 LORIERIS ET QUESNEY - C.R. 239 - 1643 - 1954 -
- 46 PICON ET FLAHAUT - C.R. 241 - 655 - 1955 -

